

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

**Synthese, Struktur und Reaktivität von Komplexen
des Rheniums mit makrocyclischen Liganden:
Komplexchemie im Grenzbereich zwischen
Organometall- und klassischer Koordinationschemie**

**Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Christa Pomp
Bochum 1987**

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

**Synthese, Struktur und Reaktivität von Komplexen des Rheniums
mit makrocyclischen Liganden: Komplexchemie im Grenzbereich
zwischen Organometall- und klassischer Koordinationschemie**



**Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der
Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Christa Pomp
Bochum 1987**

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis August 1987 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt angefertigt.

Eingereicht am:	15. 9. 1987
Tag der mündlichen Prüfung:	23. 10. 1987
Referent:	Prof. Dr. K. Wieghardt
1. Koreferent:	Prof. Dr. mult. A. Haas
2. Koreferent:	Prof. Dr. W. A. Herrmann (München)

Inhaltsverzeichnis

1 Theoretischer Teil

Einleitung	1
2 Monomere und dimere Rheniumverbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II	3
2.1 Kationische Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit dreizähligen Liganden	3
2.2 Carbonylverbrückte Rheniumkomplexe	14
2.3 Die Rhenium(I)-Nitrosylverbindungen [(tacn)Re(NO)-(CO) ₂](BF ₄) ₂ und [(dtcp)Re ₂ (NO) ₂ (CO) ₄](BF ₄) ₄	21
2.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe [(tacn)Re(NO)(CO)(NCCH ₃)](BF ₄) ₂ und [(tacn)Re(NO)-(CO)(N(CH ₃) ₃)](BF ₄) ₂	24
2.5 Der Methylkomplex [(tacn)Re(NO)(CO)(CH ₃)]BF ₄	30
2.5.1 Synthese und Charakterisierung	30
2.5.2 Racematspaltung und Bestimmung der absoluten Konfiguration	39
2.5.3 Substitutionsreaktionen und Kinetik des Methylkomplexes mit HX	48
2.5.3.1 Synthese und Charakterisierung der Produkte ...	48
2.5.3.2 Kinetische Messungen	54
2.5.4 Halogenierung der Methylgruppe in der Verbindung [(tacn)Re(NO)(CO)(CH ₃)]BF ₄	69
2.5.5 Die dimere Verbindung [((tacn)Re(NO)(CO)) ₂ -(μ-CH ₂ OCH ₂)]I ₂	74
2.5.6 Der Methylkomplex als Ausgangsverbindung für weitere Re(I)- und Re(II)-Verbindungen	85
2.5.7 Die Reaktionen des Methylkomplexes - eine zusammenfassende Betrachtung	92
2.6 Der Komplex [(tacn)Re(NO)(CO)(NCH ₃ NHCH ₃)]BF ₄ mit einem N,N'-Dimethylhydrazido(1-)-Liganden	94
2.7 Der Isocyanatokomplex [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF ₄	97
2.7.1 Synthese und Charakterisierung	97
2.7.2 Kinetische Messungen	104

2.7.3	Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$	118
2.7.3.1	Synthese und Charakterisierung	118
2.7.3.2	Kinetische Messungen	122
2.7.3.3	Die Re(II) -Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_3$	130
2.7.4	Substitutionsreaktionen des Isocyanatokomplexes	134
2.7.5	Additionsreaktionen des Isocyanatokomplexes	137
2.7.6	Reaktionen des Isocyanatokomplexes - eine zusammenfassende Darstellung	148
2.8	Die Chemie des Rheniums mit den Liganden $\text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$ und tacn - eine vergleichende Betrachtung	150
3	Die Re(IV) -Verbindungen $[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{X}$ und $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{X}$	153
4	Die Re(V) -Oxodihalogenokomplexe $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{X}$	158
5	Der Re(VII) -Trioxokomplex $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$	166
5.1	Synthese und Charakterisierung	166
5.2	Die deprotonierte Spezies $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$	172
5.3	Elektrochemische Messungen	176
5.4	N-Alkylierung und N-Benzylisierung des Liganden in $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$	182
5.5	^{17}O -NMR-Spektroskopie	189
5.6	Reduktionsprodukte des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$	192
6	Zusammenfassung	195
7	Experimenteller Teil	208
7.1	Darstellung der Rheniumkomplexe	208
7.2	Durchführung der Analysen	256
7.3	Durchführung der magnetischen Messungen	256
7.4	Durchführung der elektrochemischen Messungen	257
7.5	Massenspektren	258
7.6	NMR-Spektren	258
7.7	Elektronenanregungsspektren	259
7.8	Durchführung der chiroptischen Messungen	259

7.9	Bestimmung des pK-Wertes	260
7.10	Durchführung der GC-Untersuchungen	260
7.11	Kinetische Messungen	261
7.12	Bestimmung der Aktivierungsparameter	264
7.13	IR-Spektroskopie	264
8	Literaturverzeichnis	284
9	Verzeichnis der Verbindungen	297
10	Abkürzungen	299
10.1	Allgemeine Abkürzungen	299
10.2	Ligandenabkürzungen	300

1 Einleitung

Die Koordinationschemie makrocyclischer, dreizähliger, facial koordinierender Liganden ist insbesondere mit Elementen der 1. Übergangsmetallreihe umfangreich untersucht worden ⁽¹⁾. Der tridentate Stickstoffligand 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) und seine Derivate bilden thermodynamisch und kinetisch stabile Komplexe. Die Koordination dieser Makrocyclen an inerte Metallzentren ist schwierig und erfordert drastische Reaktionsbedingungen. Dies gilt allgemein für die Elemente der 2. und 3. Übergangsmetallreihe, die in fast allen Oxidationsstufen ein chemisch inertes Verhalten zeigen. Es wurden Methoden gefunden, nach denen ausgehend von Hexacarbonylkomplexen $M(CO)_6$ ($M = Mo, W$) die stabilen Tricarbonylkomplexe $[(tacn)M(CO)_3]$ entstehen, die als Ausgangsverbindungen für zahlreiche Komplexe dienen ⁽²⁾. Daher war es von Interesse, auch die Koordinationschemie des Rheniums mit makrocyclischen Liganden zu untersuchen. Der Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplex $[Re(HB(C_3HMe_2N_2)_3)(CO)_3]$ mit dem anionischen Hydro-tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolylborat)-Liganden wurde bereits 1979 von McCleverty beschrieben ⁽³⁾. Die Stabilität dieser Verbindung ist so groß, daß bei der Umsetzung mit Br_2 keine dem System $[(tacn)M(CO)_3]$ ($M = Mo, W$) entsprechenden oxidativen Decarbonylierungsreaktionen erfolgen, sondern eine Bromierung des Liganden stattfindet ⁽³⁾. Die tridentaten Stickstoffliganden tacn und $(HB(C_3HMe_2N_2)_3)^-$ zeigen ein ähnliches Koordinationsverhalten ⁽⁴⁾. Während die Stabilisierung der Komplexe durch den tacn-Liganden rein sterischer Natur ist, kommt bei dem anionischen Trispyrazolylborat-Liganden aufgrund von π -Akzeptoreigenschaften eine elektronische Stabilisierung des Systems hinzu. Es war daher von besonderem Interesse, das chemische Verhalten von Rheniumkomplexen mit makrocyclischen Stickstoffdonor-Liganden zu ermitteln.

Rhenium bildet in der Oxidationsstufe +I eine große Anzahl von metallorganischen Carbonylverbindungen ^[5]. Die pseudotetraedrischen Halbsandwichkomplexe $[LRe(CO)_3]$ (L = Cyclopentadienyl, Pentamethylcyclopentadienyl) sind Schlüsselverbindungen für die Organorheniumchemie. Es stellt sich die Frage, inwieweit Re(I)-Komplexe mit makrocyclischen Liganden metallorganische Reaktionen erlauben. Der Cyclopentadienyl-Ligand und sein methyliertes Derivat stabilisieren auch Rheniumkomplexe in den Oxidationsstufen +III ^[5] und +VII ^[6]. In den höheren Oxidationsstufen (IV bis VII) bildet das Rhenium vorwiegend mononukleare Komplexe mit ein- oder zweizähligen Phosphor- oder Arsen-Donorliganden ^[7]. Besonders instabil sind Re(II)-Verbindungen; nur sehr wenige Komplexe sind eindeutig charakterisiert, wobei es sich um Verbindungen mit einzähligen Phosphan- oder Arsanliganden handelt ^[8].

Insgesamt ist die Chemie des Rheniums mit makrocyclischen, dreizähligen Stickstoffdonorliganden in allen Oxidationsstufen bisher unerforscht.

Ziel dieser Arbeit war es daher, die Koordinationschemie des Rheniums mit makrocyclischen Liganden - insbesondere mit 1,4,7-Triazacyclononan - umfassend zu beschreiben. Die hergestellten Verbindungen sollten analytisch, spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert werden. Chemische Reaktivität und kinetisches Verhalten sollten ermittelt werden. Ferner sollte untersucht werden, inwieweit der Ligand tacn die verschiedenen Oxidationsstufen des Metalls stabilisiert.

2 Monomere und dimere Rheniumverbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II

2.1 Kationische Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit dreizähnigen Liganden

Eine Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit dreizähnigen Liganden. Die chemische Reaktivität dieser Verbindungen und deren Eignung als Ausgangsverbindungen für weitere Rheniumkomplexe sollten ermittelt werden.

In der Literatur sind zahlreiche Rhenium(I)-Tricarbonylverbindungen mit ein- und zweizähnigen Phosphor- oder Stickstoffliganden beschrieben [5], wie zum Beispiel die Verbindungen $[\text{Re}(\text{py})_3(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$, $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{NCCH}_3)(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ und $[\text{Re}(\text{dppm})(\text{NCCH}_3)(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ [9,10]. Kationische Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit tridentat koordinierten Liganden sind allerdings sehr selten. Sie können nach der Art der Donoratome in sauerstoff-, phosphor- und stickstoffhaltige Komplexe eingeteilt werden. Der einzige Vertreter der ersten Gruppe ist der von Kläui 1985 publizierte O,O,O-Tripodligand $[\text{CpCo}(\text{PO}(\text{OCH}_3)_2)_3]$, der über alle drei Phosphor-Sauerstoffatome an das Metallzentrum koordiniert [11]. Die Verbindung $[\text{Re}(\text{triphos})(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ verfügt über einen dreizähnigen Phosphorliganden [12]. Bisher sind nur zwei Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit dreizähnigen Stickstoffliganden bekannt. Es handelt sich um die Verbindungen $[\text{Re}(\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3)(\text{CO})_3]$ und $[\text{Re}(\text{E-paphy})(\text{CO})_3]\text{ClO}_4$ [3,10].

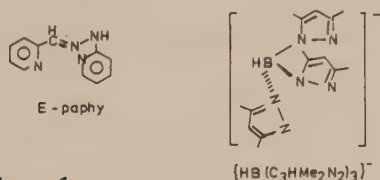


Abbildung 1

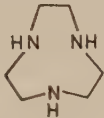
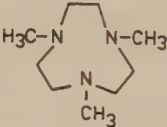
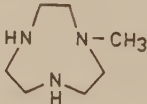
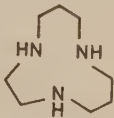
Struktur der Liganden E-paphy und $\{\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3\}^-$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von neuen Tri-carbonyl-Rhenium(I)-Komplexen mit dreizähligen Liganden synthetisiert. Die verwendeten Liganden sind in Tabelle 1 aufgeführt.

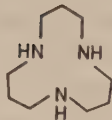
Tabelle 1

Liganden L in kationischen Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexen



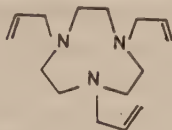
Ligand		Lit.
Abkürzung	Struktur	
1) 1,4,7-Triazacyclononan tacn		[13]
2) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan Me ₃ tacn		[14]
3) 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan Metacn		[15]
4) 1,5,8-Triazacycloundecan tacud		[16]

- 5) 1,5,9-Triazacyclododecan
tacdd



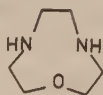
[16]

- 6) N,N',N''-Triallyl-1,4,7-triazacyclononan
(C₃H₅)₃atacn



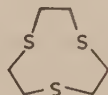
[16]

- 7) 4,7-Diaza-1-oxacyclononan
daocn



[18]

- 8) 1,4,7-Trithiacyclononan
ttcn

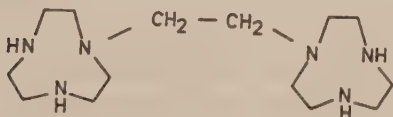


[19]

Typ B: $[LRe_2(CO)_6]X_2$ ($X = Br$)

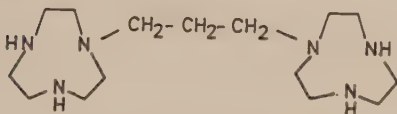
- 9) 1,2-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)ethan
dtce

[18a]



- 10) 1,3-Di(1,4,7-triazacyclonon-1-yl)propan
dtcp

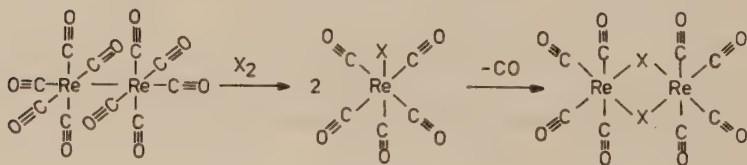
[18a]



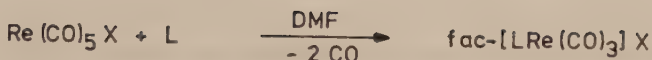
Die Liganden koordinieren in oktaedrischer Umgebung facial über drei Donoratome an das Rheniumatom, so daß die Carbonylgruppen ebenfalls cis-Positionen einnehmen. Die dreizähligen Stickstoffliganden 1) - 6) unterscheiden sich entweder in der Art der Substituenten an den Stickstoffatomen oder durch die Ringgröße. Der Ligand dtccn verfügt über ein Sauerstoff- und zwei Stickstoffdonoratome. Mit dem Liganden dtccn ist es zum ersten Mal in der Rhenium-Chemie gelungen, einen Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplex herzustellen, der über einen dreizähligen Schwefelliganden verfügt.

Interessant sind auch die beiden zweikernigen Komplexe $[LRe_2(CO)_6]X_2$ ($L = dtce, dtcp$), die je Ligand zwei $Re(CO)_3$ -Einheiten enthalten.

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung der neuen Verbindungen wurde das Dirheniumdecacarbonyl eingesetzt, dessen Metall-Metall-Bindung mit Halogenen unter gleichzeitiger Oxidation zum $Re(I)$ gespalten werden kann. Dabei entstehen je nach Reaktionsbedingungen das monomere $Re(CO)_5X$ oder das dimere $[Re(CO)_4X]_2$ ^[20].



Das $Re(CO)_5Br$ bildet sich quantitativ durch Umsetzung von $Re_2(CO)_{10}$ mit Brom in Cyclohexan bei Raumtemperatur ^[21]. Das Durchleiten eines Chlorstroms durch eine Lösung von $Re_2(CO)_{10}$ in Dichlormethan bei 0°C führt zur Abscheidung von $Re(CO)_5Cl$ ^[22]. Zur Synthese der Komplexe wurden die $Re(CO)_5X$ -Verbindungen in DMF gelöst und unter Argonatmosphäre mit den Liganden umgesetzt:



Um möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen, müssen die Liganden im Überschuß eingesetzt werden. Die weißen Produkte setzen sich entweder in der Reaktionslösung ab oder können mit Diethylether aus der Mutterlauge ausgefällt werden. Umkristallisieren aus Wasser-Aceton-Gemischen liefert in allen Fällen glasklare farblose Kristalle. Die Elementaranalysen ergeben jeweils die Summenformel $[\text{LRe}(\text{CO})_3]\text{X}$. Die Verbindungen gehorchen der Edelgasregel und sind als d^6 -low-spin-Systeme diamagnetisch. Eine direkte Umsetzung der Liganden mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ bleibt erfolglos, da in diesem Falle $[\text{LRe}(\text{CO})_3]$ -Neutralkomplexe und somit instabile 19-Elektronen-Spezies entstehen würden, die auch in der Literatur nicht beschrieben sind.

Die Struktur der Verbindungen wird durch die IR-Spektren belegt. Die lokale C_{3v} -Symmetrie der Komplexe erlaubt eine symmetrische (A_1) und zwei antisymmetrische (E) Carbonyl-Valenzschwingungen, wobei die letzteren energieentartet sind ^[23,24]. Die Tricarbonyl-Rhenium(I)-Verbindungen mit den Liganden 1-7 und 9-10 zeigen zwei starke Banden bei 2000 und 1870 cm^{-1} , von denen die energetisch niedriger liegende Bande sehr breit ist. Tabelle 2 zeigt, daß diese Carbonyl-Schwingungsfrequenzen, verglichen mit denen anderer in der Literatur beschriebener Verbindungen, bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. Dies deutet auf eine stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung hin, was durch folgende Resonanzhybrid-Struktur beschrieben werden kann:



Tabelle 2

IR-Daten strukturell gleicher kationischer Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	Lit.
$[\text{Re}(\text{NCCH}_3)_3(\text{CO})_3]\text{X}$	2045(s), 1956(b)	[9]
$[\text{Re}(\text{py})_3(\text{CO})_3]\text{X}$	2037(s), 1928(b)	[10]
$[\text{Re}(\text{E-paphy})(\text{CO})_3]\text{X}$	2040(s), 1935(b)	[10]
$[\text{Re}\{\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3\}(\text{CO})_3]$	2040(s), 1890(b)	[13]
$[\text{Re}(\text{CpCo}(\text{PO}(\text{CH}_3)_3)\{(\text{CO})_3\})]$	2015(s), 1878(b)	[11]

Die Elektronendichte des Re(I) (d^6) wird bei der Rückbindung in die leeren antibindenden π^* -Orbitale der Carbonylliganden gedrückt, (s. MO-Schema in Abbildung 2). Dadurch liegt die Bindungsordnung für die Metall-Kohlenstoff-Bindung zwischen 1 und 2, für die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zwischen 2 und 3. Der $\text{M}=\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungscharakter führt im IR-Spektrum entsprechend zu einem Absinken der (CO)-Valenzschwingungen zu tieferen Wellenzahlen.

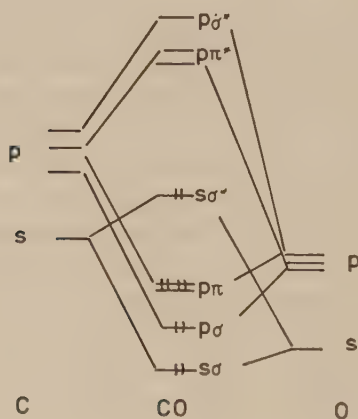


Abbildung 2

MO-Schema des Carbonyl-Liganden [25]

Die Folge dieser Rückbindung ist eine große Stabilität der $M=C$ -Doppelbindungen, was enorme Auswirkungen auf die Chemie der neuen Komplexe hat.

Die Röntgenstrukturanalysen der Kationen $[(tacn)Re(CO)_3]^+$ und $[(ttn)Re(CO)_3]^+$ deuten ebenfalls auf Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen hin.

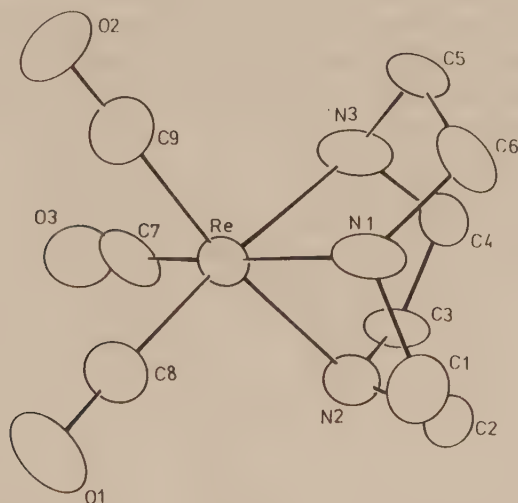


Abbildung 3

Molekulare Geometrie des Kations $[(tacn)Re(CO)_3]^+$ [26]

Die mittleren $Re-C$ -Abstände liegen in der $tacn$ -Verbindung bei 1,921 Å und in dem ttn -Komplex bei 1,945 Å, entsprechen Doppelbindungsabständen und sind mit dem mittleren $Re-C(O)$ -Bindungsabstand in $CpRe(CO)_3$ vergleichbar [27]. Der größere $Re-C(O)$ -Abstand im ttn -Komplex ist auf die π -Akzeptorfähigkeit der Schwefelatome zurückzuführen. Damit in Einklang stehen die IR-spektroskopischen Daten des ttn -Komplexes. Die (CO) -Valenzschwingungen liegen bei 2010 und 1940 cm^{-1} und deuten, verglichen mit den anderen synthetisierten Verbindungen, auf eine geringere Metall-Carbonyl-Rückbindung hin. Die mittleren $Re-N(Ligand)$ -Abstände betra-

gen 2,200 Å und liegen damit im Bereich aller ermittelten Abstände für das System Re(I)-tacn (s. Kap. 2.5.2, 2.5.5, 2.7.3). Die Abstände Re-S(Ligand) im ttcn-Komplex ergeben sich im Mittel zu 2,462 Å. Die röntgenographischen Daten können mit denen von [(tdcn)Re(CO)₃Br (tdcn = 1-Thia-4,7-diazacyclononan) verglichen werden ⁽³⁰⁾. In diesem Kation betragen die mittleren Re-C(O)-Bindungsabstände 1,913 Å und weisen ebenfalls auf Doppelbindungen hin. Der mittlere Re-N(Ligand)-Abstand liegt bei 2,203 Å und der Re-S(Ligand)-Abstand bei 2,441 Å.

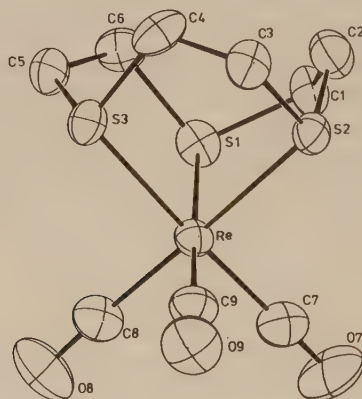


Abbildung 4

Molekulare Geometrie des Kations [(ttcn)Re(CO)₃]⁺ ⁽²⁹⁾

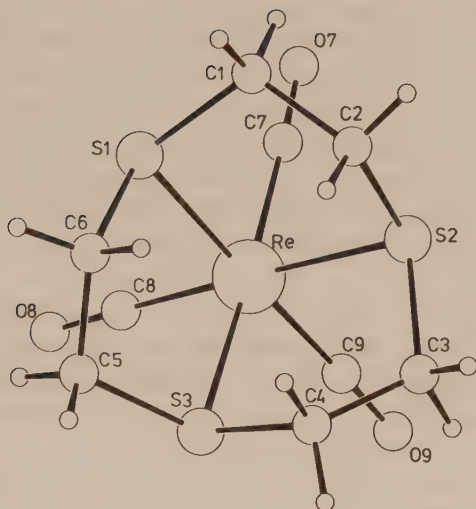


Abbildung 5

Das Kation $[(ttcn)Re(CO)_3]^+$ - Blick auf den ttcn-Ring [29]

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Verbindungen des Typs $[LRe(CO)_3]PF_6$ ($L = tacn, Me_3tacn, (C_3H_5)_3tacn$) zeigen in 0,1 N $LiClO_4/H_2O$ (Meßbereich +1,0 bis -1,5 V vs $Ag/AgCl$) und in 0,1 N $TBAPF_6/CH_3CN$ (Meßbereich +2,0 bis -2,0 V vs $Ag/AgCl$) an der Goldelektrode ein völlig inertes elektrochemisches Verhalten. Das in 0,1 N $TBAPF_6/CH_3CN$ an der GC-Elektrode vermessene cyclische Voltammogramm von $[(ttcn)Re(CO)_3]PF_6$ zeigt einen irreversiblen Reduktionsübergang mit einem Maximum bei -2,325 V vs Fc^+/Fc . Auch chemisch handelt es sich um extrem stabile Verbindungen. Der Komplex $[(ttcn)Re(CO)_3]Br$ kann mehrere Tage unzersetzt in 1 N HNO_3 im Rückfluß erhitzt werden; mit einer wäßrigen $Na_2S_2O_8$ -Lösung erfolgt keine Oxidation. Die aus der Mutterlauge isolierten Verbindungen zeigen die charakteristischen (CO) -Valenzschwingungen des Tricarbonylkomplexes. Das Anion wird gegen Nitrat bzw. Peroxodisulfat ausgetauscht. In

konzentriertem Wasserstoffperoxid findet nach mehrtägigem Erhitzen im Rückfluß eine Zersetzung des Komplexes statt. Aus der Reaktionslösung kann der oxidierte Ligand als cyclisches Trisulfon isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigt die dafür charakteristischen intensiven (SO_2)-Valenzschwingungen bei 1120 und 1300 cm^{-1} . Trotz mehrtägigem Erhitzen im Rückfluß mit einem zehnfachen Überschuß Nitrosyltetrafluoroborat in Acetonitril erfolgt keine Nitrosierung der Verbindung.

Eine besonders große Stabilität zeigt die Komplexverbindung $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$. Eine oxidative Decarbonylierung gelingt weder durch Erhitzen im Rückfluß mit einem hundertfachen Überschuß Brom in Dibrommethan, noch durch mehrstündige Behandlung mit elementarem Chlor in Chloroform. Der Komplex kann tagelang ohne Zersetzung in konzentrierter HNO_3 oder in konzentriertem H_2O_2 im Rückfluß erhitzt werden. In allen Fällen kann die Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden, wobei es zum Austausch des Anions gegen Chlorid bzw. Nitrat kommt.

Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ ist gegenüber Basen und nichtoxidierenden Säuren völlig stabil. Er kann ohne Zersetzung wochenlang in konzentrierter HBr oder HCl zum Sieden erhitzt werden. Tagelanges Erhitzen im Rückfluß der Verbindung mit zehnfachem Brom-Überschuß in Dibrommethan, Erhitzen in konzentriertem Thionylchlorid oder die Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in Wasser führen nicht zur oxidativen Decarbonylierung. Der Komplex kann ohne Zersetzung in einem entsprechenden Reaktor elementarem Fluor ausgesetzt werden. Durch Behandlung mit konzentrierter Trifluormethansulfonsäure wird das Anion ausgetauscht.

Dies sind nur einige Beispiele für die große chemische Stabilität dieser d^6 -low spin-Verbindungen.

Erwähnenswert ist, daß nur über die Synthese und spektroskopischen Daten der kationischen Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe mit ein-, zwei- und dreizähligen Liganden berich-

tet wird [2,4,5] . Sie werden nicht als Ausgangsverbindungen für weitere Rhenium-Komplexe benutzt.

Einen Hinweis auf die Stabilität dieser Verbindungen liefert die Behandlung der Verbindung $[\text{Re}(\text{HB}(\text{C}_3\text{HMe}_2\text{N}_2)_3)(\text{CO})_3]$ mit Brom, wobei die $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Einheit erhalten bleibt und nur der Tris-pyrazolylborat-Ligand bromiert wird [3] .

Als Ausgangsverbindungen dienen die beiden Halbsandwichkomplexe $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ und $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Re}(\text{CO})_3$ [28] . In den folgenden Kapiteln soll gezeigt werden, daß es trotz der grossen chemischen Stabilität gelungen ist, den Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{X}$ als Ausgangsverbindung für interessante Rhenium-Komplexe nutzbar zu machen.

2.2 Carbonylverbrückte Rheniumkomplexe

Um die Reaktivität des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ zu untersuchen, wurden zunächst photochemische Reaktionen durchgeführt. In der Metallcarbonyl-Chemie führen lichtinduzierte Reaktionen primär zur Abspaltung von Carbonylliganden und somit zur Bildung ungesättigter, reaktiver Verbindungen ^[31]. Bei der Bestrahlung der Komplexe $\text{LRe}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Me}_5\text{Cp}$) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln kommt es zur partiellen Decarbonylierung und zur Ausbildung carbonylverbrückter Komplexe ^[32-34]. Um ähnliche Ergebnisse zu erzielen, wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ in Hexan suspendiert und in einer Quarzapparatur mit einer 150 W UV-Lampe bestrahlt. Das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigt neben den Banden der Ausgangsverbindung eine zusätzliche Valenzschwingung bei 1760 cm^{-1} von geringer Intensität, die einer zweifach verbrückenden Carbonylgruppe zugeordnet werden kann ^[32-34]. Obwohl die Bestrahlungsdauer um mehrere Tage verlängert wurde, nahm die Intensität der Valenzschwingung der verbrückenden Carbonylgruppe nur unwesentlich zu. Auch die Bestrahlung in einem 600 W-Fallfilmabsorber aus Quarzglas brachte keinen größeren Erfolg: das IR-Spektrum des Produktes zeigt die Valenzschwingung der verbrückenden CO-Gruppe bei 1760 cm^{-1} , deren Intensität im Vergleich zu den (CO)-Valenzschwingungen des Ausgangsproduktes sehr gering ist ^[35]. Die Photoreaktion führt also nur zu einer geringfügigen Umsetzung, zeigt aber, daß die Synthese carbonylverbrückter Komplexe möglich ist. Es wurden aber Methoden gefunden, nach denen diese Verbindungen in guten Ausbeuten dargestellt werden können. Dazu wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ in Dichlormethan 8 Stunden mit getrocknetem Chlor behandelt, wobei ein hellgelbes Produkt entstand. Die Umsetzung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ mit Brom in ei-

ner Mischung aus Aceton und H_2O_2 lieferte ebenfalls eine hellgelbe Verbindung.

Die identischen IR-Spektren zeigen neben den Ligandenbanden intensive Schwingungen bei 2030, 1990 und 1750 cm^{-1} . Zum Vergleich sollen an dieser Stelle die Verbindungen $\text{L}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Me}_5\text{Cp}$) beschrieben werden, deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen geklärt wurden

[32,33]

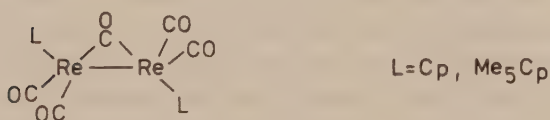


Abbildung 1

Struktur der Komplexe $\text{L}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Me}_5\text{Cp}$) [32,33]

Tabelle 1

IR-Daten der Komplexe $\text{L}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Me}_5\text{Cp}$) [32,33]

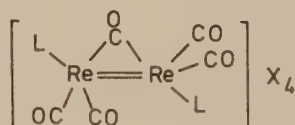
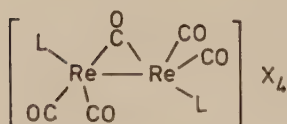
Verbindung	$\nu(\text{CO})_{\text{terminal}}$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{CO})_{\text{Brücke}}$ [cm^{-1}]
$[\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]$	1956, 1923	1740
$[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]$	1930, 1901	1714

Die Valenzschwingungen der terminalen CO-Liganden liegen in den Spektren der beiden Halbsandwich-Verbindungen etwa 30 cm^{-1} auseinander, was vergleichbar mit den IR-Spektren der tacn-Komplexe ist, bei denen die Differenz 40 cm^{-1} beträgt. Die Lage der Valenzschwingung des verbrückenden CO-Liganden ist in den IR-Spektren beider Komplexe vergleichbar.

Damit ist IR-spektroskopisch gesichert, daß es sich bei den tacn-Verbindungen ebenfalls um zweikernige Komplexe mit zwei terminalen und einem verbrückenden CO-Liganden handelt. Die Analysen zeigen ein Verhältnis $\text{tacn} : \text{Re} : \text{CO} : \text{X}$

von 2 : 2 : 5 : 4, was auf eine Oxidation zum Re(II) hinweist. Dies ist erstaunlich, da Rhenium in den $L_2Re_2(CO)_5$ -Komplexen ($L = Cp, Me_5Cp$) als Re(I) vorliegt und es bisher kein Beispiel für einen carbonylverbrückten Re(II)-Komplex gibt. Es muß daher die Möglichkeit diskutiert werden, daß es sich bei den Anionen um ein X_2 -Addukt und ein X-handeln kann. Es besteht zwar die Möglichkeit der Bildung eines Cl_2 -Anions; allerdings ist dessen Beständigkeit sehr gering ^[39]. Da beide Komplexe unbegrenzt luftstabil sind und ein qualitativer Nachweis des X_2 negativ ausfiel, kann davon ausgegangen werden, daß es sich um Re(II)-Zentren und somit um d^5 -Systeme handelt.

Beide Komplexe sind diamagnetisch. Die Spinpaarung kann entweder durch Superaustausch über die CO-Brücke oder durch direkte Wechselwirkung zwischen den beiden Re-Zentren erfolgen; letzteres spricht für eine Metall-Metall-Bindung, was für die analogen Re(I)-Cp-Komplexe röntgenographisch gesichert ist. Als Strukturvorschläge ergeben sich folgende Möglichkeiten:

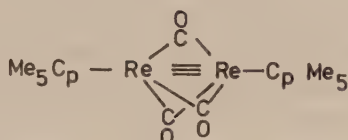


$X = Cl, Br$; $L = tacn$

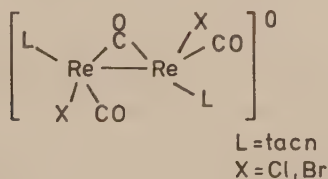
Wird eine Metall-Metall-Einfachbindung postuliert, liegt eine 17-Elektronen-Spezies vor. Dies widerspricht zwar der Edelgasregel, die v. a. in der Carbonylchemie Gültigkeit hat, ist aber durchaus möglich, da luftbeständige Re(II)-Carbonylverbindungen bekannt sind. Beispiele sind die 17-Elektronen-Verbindungen $[Re(CO)_2Cl_2(PET_3)_2]$, $[ReCl(CO)(dppe)_2]^+$ und $[ReI_4(CO)_2]^{2-}$ ^[36-38].

Liegt eine Metall-Metall-Doppelbindung vor, so ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt. Wieder liefert die Re(I)-Carbonylchemie Beispiele für Metall-Metall-Mehrfachbindungen; ent-

sprechende Verbindungen des Re(II) sind nicht beschrieben. Bei dem Zweikernkomplex $[(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Re}_2(\text{CO})_3]$ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse ein Re-Re-Abstand von 2,411 Å ermittelt werden, der für eine $\text{Re}=\text{Re}$ -Dreifachbindung charakteristisch ist [33] .



Die beiden dargestellten Komplexe sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie DMF, Aceton und Methanol, lösen sich aber ausgezeichnet in Wasser. Aus den wäßrigen Lösungen fällt nach kurzer Zeit ein hellbeiger Niederschlag aus. Die Elementaranalysen der Produkte ergeben ein Verhältnis $\text{tacn} : \text{Re} : \text{CO} : \text{X}$ von 2 : 2 : 3 : 2. Pro Molekül sind also zwei CO-Liganden abgespalten. Da nur zwei Halogenidionen pro Einheit vorliegen, ist das Re(II) formal zu Re(I) reduziert worden. Die IR-Spektren der Chloro- bzw. der Bromo-Verbindung zeigen neben den Ligandenschwingungen eine intensive Bande bei 1880 bzw. 1860 cm^{-1} . Die (CO)-Valenzschwingung bei 1760 cm^{-1} ist in beiden IR-Spektren enthalten. Demnach liegt in beiden Zweikernkomplexen an jedem Rheniumatom eine terminale CO-Gruppe vor; beide Zentren werden durch einen weiteren CO-Liganden verbrückt. Da Re(I)-Verbindungen eine oktaedrische Koordination bevorzugen [5] , wird folgende Struktur postuliert:



Unterstützt wird diese Annahme durch die Valenzschwingung der terminalen CO-Gruppe (s. o.); Bromid ist ein π -Donor und erhöht die Elektronendichte am Rhenium, was einen verstärkten Rückbindungseffekt zur terminalen Carbonylgruppe und damit ein Absinken der Schwingungsfrequenz zur Folge hat.

Auf das Vorliegen von Neutralkomplexen deutet auch das Löslichkeitsverhalten hin. Die Komplexe sind wasserunlöslich, was auf das Vorliegen von Neutralkomplexen hinweist. Da kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, ist die Durchführung weiterer chemischer Reaktionen mit diesen Verbindungen bisher nicht möglich.

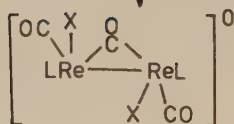
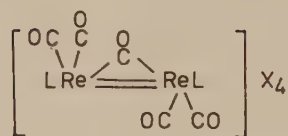
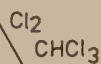
Die Filtrate, die nach der Abtrennung der Verbindungen $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_3\text{X}_2]$ anfallen, färben sich nach kurzer Zeit dunkelgrün. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisiert ein Substanzgemisch aus, das aus einer grünen amorphen Substanz und farblosen Kristallen besteht. Das Gemisch kann wegen seines identischen Löslichkeitsverhaltens nur unter dem Mikroskop getrennt werden. Auch der Versuch einer Trennung über eine Sephadex-C-25-Säule blieb erfolglos. Von den unter dem Mikroskop getrennten Substanzen wurden IR-Spektren aufgenommen. Das Spektrum der hellen Kristalle zeigt neben den Ligandenbanden zwei Rhenium-Oxo-Schwingungen. Eine Bande mittlerer Intensität liegt bei 945 cm^{-1} und ist aufgespalten mit einer wesentlich intensiveren und breiteren Valenzschwingung bei 920 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um die symmetrische und antisymmetrischen Re-Oxo-Valenzschwingungen einer Trioxoeinheit mit lokaler C_{3v} -Symmetrie. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle bewies dann auch, daß es sich um den Re(VII)-Komplex $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ handelt (s. Kap. 5.1).

Das IR-Spektrum des grünen Pulvers zeigt Carbonyl-Valenzschwingungen bei 2020 und 1890 cm^{-1} , die für Tricarbonylverbindungen typisch sind und im Vergleich zu den Banden des $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{X}$ um jeweils 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, was auf eine Oxidation des Rheni-

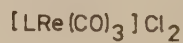
um-Zentrums hinweist. Diese Annahme wird durch das UV/-VIS-Spektrum unterstützt. In wäßriger Lösung erhält man eine Bande bei 647 nm mit einer Schulter bei 750 nm. Im Spektrum einer stark verdünnten Lösung befindet sich eine Bande bei 401 nm. Andere im Rahmen dieser Arbeit dargestellte grüne Re(II)-Verbindungen zeigen ähnliche UV/VIS-Spektren (s. Kap. 2.5.6 und 2.7.3.3). Nach den IR- und UV/VIS-spektroskopischen Daten könnte es sich bei der grünen Verbindung um den Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}_2$ handeln.

Nachdem also die Reaktionsprodukte $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_3\text{X}_2]$ in etwa 40%-iger Ausbeute aus den wäßrigen Lösungen ausfallen, zersetzt sich wohl die in Lösung verbliebene Substanz. Dabei wird $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]^{2+}$ abgespalten. Das koordinativ ungesättigte Fragment $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_2]^{2+}$ wird zum Re(VII)-Trioxokomplex oxidiert. Das folgende Reaktionsschema faßt diese Ergebnisse zusammen:

Reaktionschema



Filtrat



L = tacn

X = Cl^- , Br^-

2.3 Die Rhenium(I)-Nitrosylverbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_4$

Rhenium-Nitrosylverbindungen mit dreizähligen Stickstoffliganden sind bisher nicht beschrieben. Es wurde daher eine erfolgreiche Nitrosierung der Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ und $[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{CO})_6]\text{Br}_2$ durchgeführt. Die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ und $[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_4$ wurden isoliert und charakterisiert.

Das Nitrosylkation $[\text{NO}]^+$ ähnelt dem isoelektronischen Carboxylliganden in Bezug auf Struktur und Bindung. Beide können einerseits "end-on" koordinieren und andererseits auch als Brückenliganden zwischen Metallzentren fungieren. Bezüglich der Struktur bestehen allerdings Unterschiede, die auf das zusätzliche Elektron im NO gegenüber CO zurückzuführen sind und zur Bildung von linearen und gewinkelten $[\text{M}-\text{NO}]^n$ -Gruppierungen führen können, entsprechend einer sp^- bis sp^2 -Hybridisierung [40-42] .

Die beschriebenen Rhenium-Nitrosylverbindungen kann man in zwei Klassen einteilen: Komplexe, die Cyclopentadienyl enthalten und solche, die diesen Liganden nicht aufweisen. Der wichtigste Vertreter der ersten Gruppe ist das von Fischer 1968 publizierte $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ -Kation, eine wichtige Ausgangsverbindung für die Rhenium(I)-Formylchemie [43-45] . Als Beispiele für die zweite Gruppe sollen das dimere $[\{\text{ReCl}_2(\text{CO})_2(\text{NO})\}_2]$ und das monomere $[\text{ReCl}_2(\text{PR}_3)_2(\text{NO})]$ erwähnt werden, die zahlreiche Substitutionsreaktionen eingehen, wobei alle Liganden mit Ausnahme der Nitrosylgruppe gegen andere ausgetauscht werden können [46,47] . Auch bei anderen beschriebenen Nitrosylverbindungen handelt es sich um reaktive Ausgangsverbindungen.

Die Darstellungsmethoden für Nitrosylkomplexe sind sehr vielfältig, da zahlreiche externe Nitrosylquellen in Frage kommen [48] . Dazu gehören neben den Nitrosylsalzen NOX ($\text{X} = \text{Halogenide}, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$), Hydroxylamin (NH_2OH) [49] ,

das System Natriumnitrit/Salzsäurelösung (NO_2^-/H^+) ^[50] und selten Salpetersäure ^[51]. Die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ wurde durch Erhitzen im Rückfluß mit NOBF_4 in Acetonitril nitrosyliert, wobei unter formaler Substitution einer CO-Gruppe durch einen $[\text{NO}]^+$ -Liganden eine $[\text{M}-\text{NO}]^6$ -Einheit entsteht. Der kationische Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ fällt in Form zitronengelber Kristalle an. Dabei ist es wichtig, das NOBF_4 in mindestens dreifachem Überschuß einzusetzen.

Außer den Anionen- und den Ligandenbanden des cyclischen Triamins zeigt das IR-Spektrum eine intensive Absorptionsbande bei 1800 cm^{-1} , die der (NO) -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die symmetrische und die antisymmetrischen Streckschwingungen der Dicarbonyl-Einheit liegen bei 2040 und 2070 cm^{-1} und sind in der Intensität mit der (NO) -Valenzschwingung vergleichbar. Es wird deutlich, daß der Nitrosylligand einen großen Anteil an der Metallrückbindung hat, da das $[\text{NO}]^+$ -Kation im freien NOX bei ca. 2220 cm^{-1} absorbiert ^[29]. Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt eine Charge-transfer-Bande bei 319 nm ($\epsilon = 520\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); eine Bande, die in der Ausgangsverbindung fehlt und somit einem Metall-Nitrosyl-Übergang zugeordnet werden kann.

Um Aussagen bezüglich des Redoxverhaltens der Verbindung treffen zu können, wurden cyclische Voltammogramme in $0,1\text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ und in $0,1\text{ N LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ an einer GC-Elektrode aufgenommen. In Acetonitril zeigt sich in einem Potentialbereich von $-2,0\text{ V}$ bis $+2,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl ein irreversibler Reduktionspeak mit einem Maximum bei $-1,04\text{ V}$ vs Fc^+/Fc . In LiClO_4 -Lösung kann in einem Potentialbereich von $-1,0\text{ V}$ bis $+1,0\text{ V}$ vs Ag/AgCl bei $-0,55\text{ V}$ vs NHE ebenfalls ein irreversibler Reduktionspeak festgestellt werden. Naßchemisch läßt sich die Verbindung nicht reduzieren. Durch mehrstündiges Erhitzen im Rückfluß in konzentriertem H_2O_2 erfolgt eine Oxidation zum $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ (s. Kap. 5.1). Der Dicarbonyl-Nitrosylkomplex ist stabil gegenüber konzentrier-

ten nichtoxidierenden Säuren wie HBr und HCl und kann weder durch Br₂, Cl₂ und konzentriertes Thionylchlorid, noch durch ein Gemisch aus Trifluoressigsäure und Brom oxidativ halogeniert werden. Mit konzentrierter Trifluormethansulfonsäure bildet sich keine Triflat-Verbindung.

Versuche, den Komplex [(Me₃tacn)Re(CO)₃]Br mit NOBF₄ zur Dicarboxyl-Nitrosyl-Verbindung umzusetzen, blieben erfolglos, obwohl ein hundertfacher Überschuß NOBF₄ eingesetzt und im höhersiedenden Lösungsmittel Dekalin 8 Tage im Rückfluß erhitzt wurde. Aus der Lösung konnte die Ausgangsverbindung vollständig zurückgewonnen werden.

Die Umsetzung von [(dtcp)Re₂(CO)₆]Br₂ mit einem 20fachen Überschuß an NOBF₄ in Acetonitril führte zu der gelben Dicarboxyl-Nitrosyl-Verbindung. Die Elementaranalyse ergab die Summenformel [(dtcp)Re₂(NO)₂(CO)₄](BF₄)₄. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich um die angegebene Verbindung handelt.

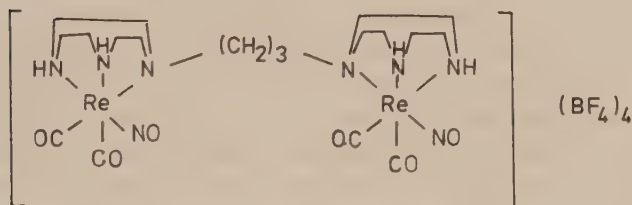


Abbildung 1

Struktur des [(dtcp)Re₂(NO)₂(CO)₄](BF₄)₄

Die Verbindung [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ stellt trotz der beschriebenen chemischen Stabilität eine brauchbare Ausgangsverbindung dar, was in den folgenden Kapiteln gezeigt wird.

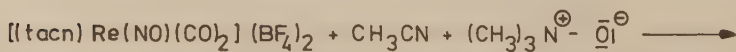
2.4 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ und

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{CH}_3)_3)](\text{BF}_4)_2$

Durch Photolyse der Halbsandwichkomplexe $\text{LRe}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{Cp}$ und Me_5Cp) in THF lassen sich unter CO-Abspaltung die reaktiven 16-Elektronen-Komplexfragmente $[\text{LRe}(\text{CO})_2]$ erhalten, die durch das Donorsolvens intermediär stabilisiert werden [52-54]. Diese substitutionslabilen Solvenskomplexe nehmen eine Schlüsselstellung ein. Sie reagieren mit Schwefel oder Schwefelkohlenstoff zu den Komplexen $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{S}_2$ und $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{CS}$ [55,56], und sie ermöglichen die Darstellung von Zweikernkomplexen des Typs $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{E}$ mit Metall-Metall-Bindung, die jeweils ein substitutionsfreies Chalkogenatom E als Brücke zwischen zwei $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]$ -Einheiten enthalten ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [52,53,57].

Es war daher von Interesse, aus dem monomeren Re-Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ einen analogen Solvenskomplex darzustellen und dessen Reaktivität zu erforschen. Tagelanges Bestrahlen der in THF suspendierten Ausgangsverbindung mit einer 150 W UV-Lampe in einer Quarzglasapparatur führt jedoch nicht zur Abspaltung eines CO-Liganden und zur Bildung eines THF-Komplexes, so daß ein neuer Syntheseweg gesucht werden mußte. Dabei bot sich als geeignete Ausgangsverbindung der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ an, der durch Umsetzung mit Trimethylamin-N-Oxid in Acetonitril den Solvenskomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ in guten Ausbeuten liefert.



tiv ungesättigten Zwischenstufe, die dann schnell mit dem angebotenen Liganden zum Endprodukt reagiert.

Das Trimethylamin-N-Oxid ist als Dihydrat erhältlich und muß vor der Anwendung dehydratisiert werden, was entweder durch azeotrope Destillation in Benzol oder durch Vakuumsublimation erfolgen kann ^[59,60]. Für die Darstellung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ ist wasserfreies und frisch destilliertes Acetonitril notwendig; ferner muß unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden.

Auch bei Verwendung eines Überschusses an $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ wird nur ein CO-Ligand zum CO_2 oxidiert und durch Acetonitril ersetzt. Das IR-Spektrum des Solvenskomplexes zeigt neben den Liganden- und Anionenbanden zwei intensive Valenzschwingungen bei 1970 und 1740 cm^{-1} , wobei die erste der $\nu(\text{CO})$ und die zweite der $\nu(\text{NO})$ zugeordnet werden kann. Die (CN)-Valenzschwingung ist gelegentlich abwesend; z. B. zeigen einige Cyanhydrine keine (CN)-Absorptionen ^[61], in den Komplexen $[\text{ReH}(\text{NCCH}_3)_3(\text{PR}_3)_3]^{2+}$ und $[\text{ReH}(\text{NCCH}_3)_4(\text{PR}_3)_2]^{2+}$ sind sie sehr schwach ^[64]. Im IR-Spektrum des dargestellten Solvenskomplexes ist ebenfalls keine (CN)-Valenzschwingung zu sehen; dies ist auch für den Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ beschrieben ^[60].

Die NMR-Spektroskopie erlaubt eine eindeutige Identifizierung des Solvensliganden. Das in CD_3CN vermessene ^1H -NMR-Spektrum enthält ein Singulett und ein Multiplett bei:

$$\delta = 2,70 \quad (\text{s} / 3 \text{ H} / -\text{CH}_3)$$

$$\delta = 2,90\text{--}3,51 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$$

Das ^1H -NMR-Spektrum des nichtkoordinierten cyclischen Triamins zeigt 2 Singulett bei $\delta = 2,72$ (12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) und $\delta = 3,10$ (3 H / $-\text{NH}$). Die Methylenprotonen des Ringes gelangen durch die Koordination in eine starre Position und sind nicht mehr äquivalent, so daß das Signal zum Multiplett aufspaltet. Ähnliche Beobachtungen wurden z. B. für einige Co(III)- , Pt(IV)- und Mo(0)- Komplexe gemacht ^[50,62]. Die Verschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum der Komplexlösung gegenüber denen im freien Liganden wird durch die

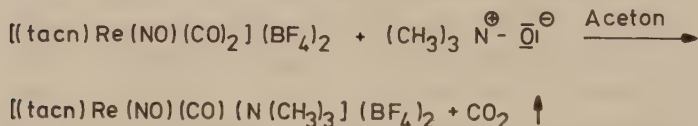
σ -Bindung vom Stickstoff zum Metallzentrum erklärt. Die Protonen werden dadurch weniger stark abgeschirmt. Die Lage der Resonanzsignale der Protonen von NH-Gruppen ist stark von der Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig. Darüberhinaus zeigen NH-Protonen häufig breite Resonanzsignale, die unter Umständen im Rauschpegel verschwinden ^[69]. Die Signale der NH-Protonen des koordinierten Ringes liegen in diesem Fall bei $\delta = 5,50$ und $5,10$ und $6,80$. Die Lage des Singulett der CH_3 -Protonen des Acetonitril-Liganden ist vergleichbar mit dem entsprechenden Signal in der Cyclopentadienyl-Verbindung $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ ($\delta = 2,95$) ^[60]. Das in CD_3CN vermessene ^1H -NMR-Spektrum enthält vier Signalgruppen, die folgendermaßen zugeordnet werden können:

$\delta = 44,27$	(s / $-\text{CH}_3$)
$\delta = 136,91$	(s / $-\text{CN}$)
$\delta = 46,08\text{--}53,34$	(m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 215,32$	(s / $-\text{CO}$)

Die cyclischen Voltammogramme der Verbindung zeigen irreversible Übergänge bei sehr hohen Potentialen. In $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ ergibt sich an der GC-Elektrode eine irreversible Reduktion mit einem Maximum von $-1,86 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ und ein irreversibler Oxidationsübergang bei $+1,03 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. Erstaunlicherweise handelt es sich bei dem Solvenskomplex um eine völlig stabile Verbindung. Er kann tagelang mit PPh_3 in Ethylmethyleketon im Rückfluß erhitzt werden; dabei wird der Acetonitril-Ligand nicht gegen den starken π -Akzeptor PPh_3 ausgetauscht.

Ein entsprechender THF-Komplex entsteht bei der Umsetzung von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ in THF. Da die Ausgangsverbindung in THF unlöslich ist, verläuft die Reaktion unvollständig. Eine Trennung beider Produkte war bisher nicht möglich. IR-spektroskopisch können neben den Banden der Ausgangsverbindung die (NO)- und (CO)-Valenzschwingungen des $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{THF})](\text{BF}_4)_2$ -Komplexes nachgewiesen werden.

Wird die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Trimethylamin-N-Oxid in Aceton umgesetzt, so entsteht der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{CH}_3)_3)](\text{BF}_4)_2$. Da Aceton in diesem Fall ein schlechterer Donorligand als $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ist, koordiniert das Trimethylamin nach der partiellen Decarbonylierung.



Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Solvenskomplexes; zeigt aber bei $2750\text{--}2790\text{ cm}^{-1}$ breite (CH)-Valenzschwingungen der Trimethylamin-Gruppe.

Das ^1H -NMR-Spektrum enthält ein Multiplett und ein Singulett bei:

$$\delta = 3,10 \quad (\text{s} / 9 \text{ H} / -\text{N}(\text{CH}_3)_3)$$

$$\delta = 3,31\text{--}4,01 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$$

Die Lage der Resonanzsignale der Protonen der CH_3 -Gruppen ist mit der des freien Trimethylamins vergleichbar, die bei $\delta = 2,12$ liegt [54]. Die 3 Signale der NH-Protonen des cyclischen Triamins befinden sich bei $\delta = 5,50 / 6,18 / 7,00$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man drei Signalgruppen:

$$\delta = 46 \quad (\text{s} / -\text{N}(\text{CH}_3)_3)$$

$$\delta = 48\text{--}56 \quad (\text{m} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$$

$$\delta = 210 \quad (\text{s} / -\text{CO})$$

Erstaunlich ist, daß der Komplex auch in Gegenwart von PPh_3 gebildet wird, was im Einklang mit dem Verhalten des Solvenskomplexes steht.

Die cyclische Voltammetrie in $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung an der GC-Elektrode zeigt ebenfalls zwei irreversible Übergänge: eine Reduktion mit einem Maximum bei $-1,84 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc und eine Oxidation mit einem Maximum bei $+0,87 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc .

Es konnte gezeigt werden, daß Trimethylamin-N-Oxid ein geeignetes Reagenz ist, um den Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ partiell zu decarbonylieren. Dabei bildet sich in An-

wesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels wie Acetonitril der entsprechende Solvenskomplex. Wird die Reaktion in einem weniger gut koordinierenden Lösungsmittel durchgeführt, fungiert das Trimethylamin als Ligand, und es bildet sich der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{N}(\text{CH}_3)_3](\text{BF}_4)_2$.

2.5 Der Methylkomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$

2.5.1 Synthese und Charakterisierung

Die Suche nach neuen Methoden der homogenen Katalyse für die Kohlenwasserstoffsynthese von Fischer und Tropsch hat das Interesse an der Hydridreduktion von koordinierten Carbonylliganden in Metallcarbonylen verstärkt ^[67]. Treichel und Shubkin gelang 1967 die erste Reduktion von koordiniertem CO zum Methylanion: aus $[\text{CpM}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) stellten sie mit NaBH_4 in THF den Komplex $[\text{CpM}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2(\text{CH}_3)]$ her ^[68]. Eine ähnliche Reaktion wurde 1972 berichtet, bei der, ausgehend vom $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ -Kation, ein neutraler Methylkomplex entsteht ^[69]. Graham, Gladysz und Casey haben gezeigt, daß eine schrittweise Reduktion eines koordinierten CO-Liganden im Kation $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ mit NaBH_4 in THF/ H_2O oder mit anderen selektiven Hydrid-Reagenzien möglich ist. Die Formyl- und Hydroxymethyl-Intermediate konnten isoliert werden ^[70-73].

Es war daher von Interesse, analoge Reaktionen mit dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ durchzuführen. Wird die Verbindung in H_2O mit NaBH_4 umgesetzt, entsteht sofort eine rote Lösung, aus der rotes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ auskristallisiert.

Die Verbindung ist luftstabil, löslich in H_2O und organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Acetonitril und kann aus H_2O /Aceton-Gemischen umkristallisiert werden. Der Komplex gehorcht der Edelgasregel und ist als d^6 -System diamagnetisch. Das IR-Spektrum zeigt neben den Liganden- und Anionenbanden zwei intensive Absorptionen bei 1940 und 1700 cm^{-1} , wobei die erste Bande der (CO)- die zweite der (NO)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum der Ausgangsverbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ zeigt, daß die (NO)-Valenzschwingungsbande um 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen ver-

schoben ist. Dies verdeutlicht, daß der $[\text{NO}]^+$ -Ligand im Methylkomplex eine stärkere Rückbindung eingeht, da einer der beiden CO-Liganden durch eine elektronendrückende Methylgruppe ersetzt worden ist.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt eine Charge-Transfer-Bande bei 301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); eine weitere Absorptionsbande liegt bei 496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), die auch im Festkörperreflexionsspektrum zu beobachten ist.

Zur Identifizierung der Methylgruppe bietet sich die NMR-Spektroskopie an. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält ein komplexes Signal bei $\delta = 2,71\text{--}3,50$ für die Methylprotonen, 3 Singulets bei $\delta = 4,76$ und $5,70$ und $6,10$ für die NH-Protonen sowie ein Singulett bei $\delta = 0,65$ für die Methylgruppe. Die Lage des Signals der Methylgruppe ist vergleichbar mit der des Komplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]$ ($\delta = 0,92$) [70] .

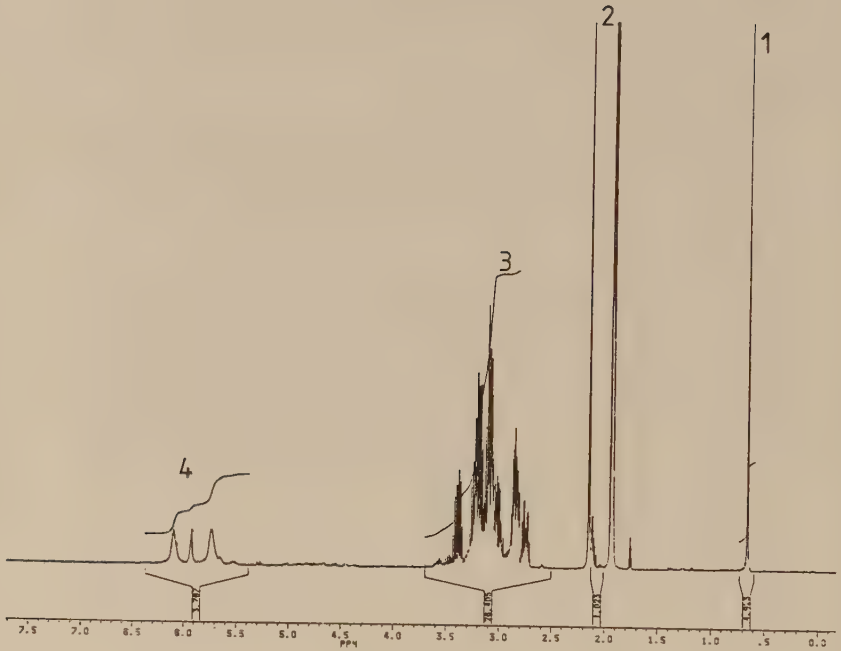


Abbildung 1

^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$

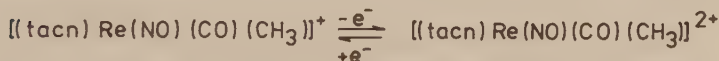
- 1 = $-\text{CH}_3$
- 2 = CD_3CN
- 3 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
- 4 = $-\text{NH}$

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signalgruppen, die folgendermaßen zugeordnet werden können:

- $\delta = -10,19$ (s / $-\text{CH}_3$)
- $\delta = 49,61-59,78$ (6 s / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
- $\delta = 220,02$ (s / $-\text{CO}$)

Die NMR-Spektren belegen die Existenz des CH_3 -Liganden. Auffällig ist die Hochfeldverschiebung des Signals der Methylgruppe im Vergleich zur sonstigen Lage in organischen Molekülen. Der Grund dafür ist die erhöhte Elektronendichte am Methylanion, die noch durch die Elektronendichte des Rhenium-Metallzentrums verstärkt wird. Dies hat einen Abschirmungseffekt und somit eine Hochfeldverschiebung des CH_3 -Signales zur Folge.

Die cyclischen Voltammogramme des Komplexes ergeben folgende Befunde: in 0,1 N $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ vs Ag/AgCl zeigt sich an der Pt-Arbeits Elektrode ein irreversibler Oxidationsübergang, dessen Maximum bei +1,13 V vs NHE liegt. Ferner wurde ein cyclisches Voltammogramm in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ über einen Potentialbereich von 0 bis -2,0 V vs Ag/AgCl an einer Pt-Arbeits Elektrode aufgenommen. Hier ergibt sich ein irreversibler Reduktionsübergang mit einem Maximum von -2,15 V vs Fc^+/Fc . Im Potentialbereich zwischen 0 und +2,0 V vs RE erkennt man einen Oxidations- und einen Reduktionspeak. Die Potentialdifferenz beträgt 68 mV. Dieser Wert weist auf einen reversiblen Ladungstransfer hin und zeigt, daß es sich um einen Einelektronenübergang handelt, da ein vergleichbarer Wert für das Referenz-Redoxsystem Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc) gefunden wird. Der elektrochemische Prozeß kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Das Redoxpotential dieses Redoxpaares wurde zu $E^f = +0,770$ V vs Fc^+/Fc ermittelt. Die Peakstromfunktion (c. f.) der Oxidation ist unabhängig vom Spannungsvorschub und ist mit einem Wert von $68 \mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$ in guter Übereinstimmung mit dem für das Redoxpaar Fc^+/Fc . In Abbildung 2 ist das cyclische Voltammogramm des Komplexes wiedergegeben. Tabelle 1 zeigt die elektrochemischen Daten.

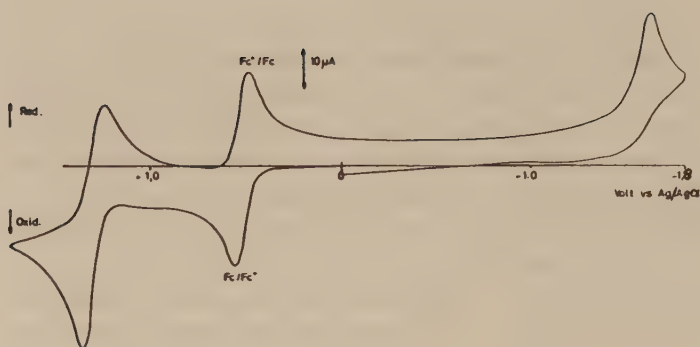


Abbildung 2

Cyclisches Voltammogramm von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$
($v = 50 \text{ mV/s}$ in $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$)

Tabelle 1

Elektrochemische Daten des Redoxpaares

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+ / [(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^{2+}$

E^f ^{a)}	ΔE_p [mV]	c.f.ox ^{b)}	I_{pr}/I_{ph}
+0,770	69	68	1,12
^{a)} in [V vs Fc^+/Fc] / $v = 50 \text{ mV/s}$ / $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$			
^{b)} in [$\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}$]			

Die im elektrochemischen Experiment erhaltenen Befunde lassen sich naßchemisch nicht bestätigen. Eine Einelektronen-oxidation der 18-Elektronen-Spezies $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$ zu dem 17-Elektronen-Dikation war bisher nicht möglich. Die Umsetzung von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ in Acetonitril mit AgBF_4 oder $(\text{TBA})_2\text{S}_2\text{O}_8$ in einer inerten Atmosphäre führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Im Kapitel 2.5.6 wird allerdings gezeigt, daß der Komplex als Ausgangsverbindung für einige Rhenium(II)-Verbindungen geeignet ist.

Um einen Hinweis auf den Mechanismus der CO-Reduktion zu erhalten, wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NaBD_4 in H_2O umgesetzt. In guten Ausbeuten entsteht die

Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CD}_3)]\text{BF}_4$, die IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Methylkomplexes, zeigt darüberhinaus Banden mittlerer Intensität bei 2040, 2090 und 2120 cm^{-1} , die den (CD)-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Substituiert man Wasserstoff durch Deuterium, beobachtet man Bandenverschiebungen für die (XH)-Schwingung, die nach der Teller-Redlich-Produktregel $\sqrt{2}$ sein sollte ^[74]. Die (CH)-Valenzschwingungen der nicht deuterierten Methylgruppe liegen zwischen 2900 und 3000 cm^{-1} , so daß die Bandenverschiebung im Spektrum der deuterierten Substanz der Regel entspricht. Das IR-Spektrum ergibt den ersten Hinweis auf das Vorliegen eines CD_3 -Liganden. Eindeutig wird die Existenz der CD_3 -Gruppe durch das ^2H -NMR-Spektrum belegt, in dem das Singulett bei $\delta = 0,63$ diesem Liganden zugeordnet werden kann. Die Lage des Signals entspricht der des Resonanzsignals der Methylgruppe im ^1H -NMR-Spektrum.

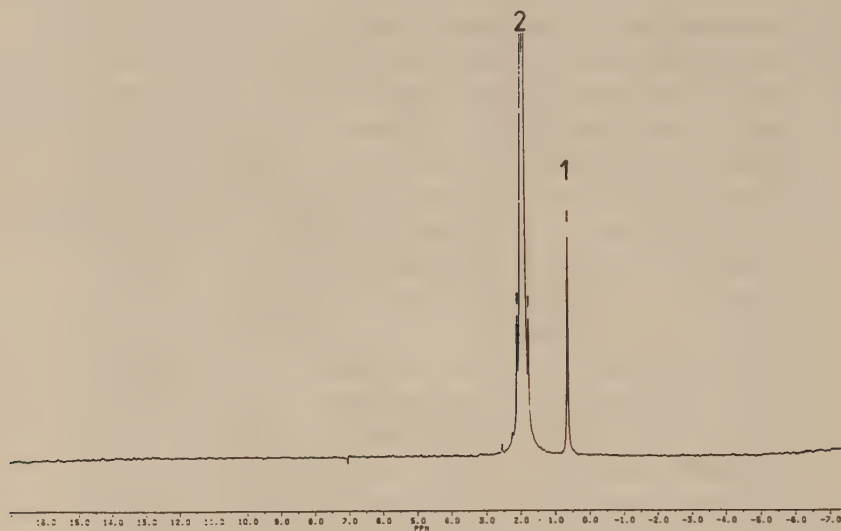


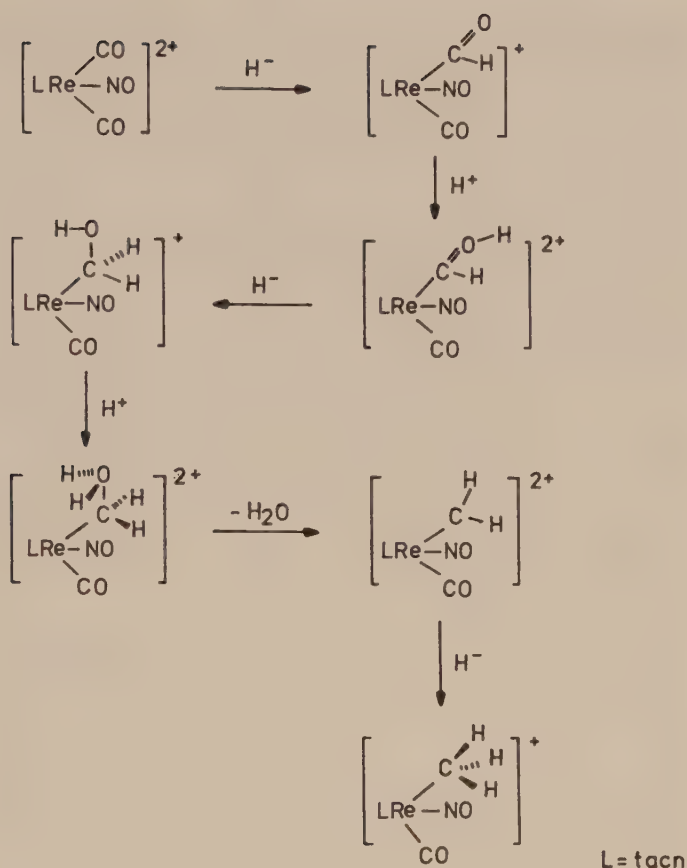
Abbildung 3

²H-NMR-Spektrum von [(tacn)Re(NO)(CO)(CD₃)]BF₄

1 = -CD₃

2 = CD₃CN

Durch das Deuterierungsexperiment steht fest, daß die CD₃- bzw. die CH₃-Gruppe nur aus den Hydridionen des Reduktionsmittels aufgebaut wird, da die H- bzw. D-Ionen nicht mit H₂O austauschen. Da die Reaktion nur in H₂O oder wasserhaltigen Lösungsmitteln abläuft, kann folgender Mechanismus angenommen werden [75] :



Die Reaktivität der CO-Gruppe beruht auf ihrer Polarität; sie besitzt am Kohlenstoff elektrophile und am Sauerstoff nucleophile Eigenschaften. So kann das Hydrid-Ion nucleophil am Kohlenstoff angreifen, so daß sich die Formyl-Zwischenstufe bildet. Das H⁺-Ion aus dem H₂O greift dann elektrophil am Formyl-Sauerstoff an und ermöglicht einem weiteren H⁺-Ion den Angriff am Kohlenstoff, wodurch die Hydroxymethyl-Zwischenstufe entsteht. Der Sauerstoff der CH₂OH-Gruppe

wird protoniert. Nachdem ein Molekül H_2O abgespalten wird, kann das dritte Hydridion nucleophil am Kohlenstoff angreifen und die Methylgruppe bilden. Diese Reaktionen verlaufen sehr schnell, so daß es nicht gelingt, den Formyl- und Hydroxymethyl-Komplex in wasserhaltigen Lösungsmitteln zu isolieren.

Wird die Hydridreduktion eines CO-Liganden in $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NaBH_4 in getrocknetem, frisch destilliertem Methanol durchgeführt, so gelingt die Isolierung des Formylkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CHO})]\text{BF}_4$. Das IR-Spektrum der hellbraunen, feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung enthält neben den typischen Ligandenbanden die $\nu(\text{CO})$ bei 1970 cm^{-1} und die $\nu(\text{NO})$ bei 1740 cm^{-1} . Die charakteristische Acyl-(CO)-Schwingung des Formylliganden liegt bei 1600 cm^{-1} , was auch für Cp-Formylkomplexe beschrieben ist [70-72]. Das in CH_3CN vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden bei 320 nm ($\epsilon = 413\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 450 nm ($\epsilon = 71\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

NMR-spektroskopische Daten beweisen die Existenz des Formylliganden. Das in CD_3OD vermessene ^1H -NMR-Spektrum enthält ein Multiplett für die Methylenprotonen des cyclischen Triamins bei $\delta = 2,91 - 3,50$. Die Signale für die NH-Protonen liegen bei $\delta = 4,75 / 4,85 / 5,46$. Ferner zeigt das Spektrum ein Singulett für das Proton des Formylliganden bei $\delta = 16,2$ (was typisch für Formylliganden ist [73]).

Der Methylkomplex eignet sich als Ausgangsverbindung zur Synthese zahlreicher Rhenium-Verbindungen, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden sollen.

2.5.2 Racematspaltung und Bestimmung der absoluten Konfiguration

In dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ ist das Metallzentrum von vier verschiedenen Ligandenarten umgeben (tacn, NO, CO, CH₃). Da das Molekül keine Drehspiegelachse enthält, ist die geometrische Bedingung für die Chiralität und somit die Grundvoraussetzung für die optische Aktivität erfüllt. Ein Ziel dieser Arbeit war, den Methylkomplex in Enantiomere zu trennen, die absolute Konfiguration mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse festzulegen und chiroptische Methoden zur Charakterisierung anzuwenden.

Die in der Literatur beschriebenen Komplexe mit chiralen Metallatomen kann man nach deren Geometrie in drei Gruppen einteilen. Recht gut erforscht sind die pseudo-tetraedrischen Komplexe des Typs $\text{CpML}^1\text{L}^2\text{L}^3$ und die pseudo-quadratisch-pyramidalen Komplexe des Typs $\text{CpML}^1\text{L}^2\text{L}^3\text{L}^4$ [76,77]. Optisch aktive oktaedrische Komplexe mit konfigurativer Chiralität am Metallzentrum sind selten. Dazu gehört der Tris-Chelat-Typ $[\text{M}(\text{L-L})_3]^{n+}$, in dem L-L ein zweizähniger Ligand ist [78]. Durch die fünfgliedrige Chelatbrücke (L-L = Ethylendiamin) kommt es zur Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie und somit zur konfigurativen Chiralität [79]. Ferner sind einige optisch aktive Komplexe des Typs $\text{cis}-(\text{CO})_3\text{ML}^1\text{L}^2\text{L}^3$ (M = W, Mo, Mn, Cr) beschrieben [80,81].

Von der kristallinen Substanz $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ wurden CD-Spektren in H₂O aufgenommen. Bei einer Probe zeigten sich positive CD-Effekte bei 510 und 308 nm, was auf eine während der Kristallisation spontan erfolgende Racematspaltung hinweist. Bei der Messung anderer Lösungen stellte sich heraus, daß die CD-Effekte entweder abnehmen oder spiegelbildlich wurden. Eine vorher gepulverte Probe zeigte keinen CD-Effekt, was beweist, daß der Methylkomplex als Racemat vorliegt. Die gezüchteten Einkristalle

waren zu klein, um ein CD-Spektrum von nur einem Kristall aufnehmen zu können. Daher war eine Trennung in Enantiomere erforderlich, was durch eine Racematspaltung erfolgte, die neben der asymmetrischen Synthese die gebräuchlichste Methode zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen ist. Die mit einer optisch aktiven Hilfskomponente dargestellten Diastereomere lassen sich durch fraktionierte Kristallisationen oder durch chromatographische Methoden voneinander trennen. So wird z. B. der Komplex $\{(\text{tacn})\text{Co}^*(\text{CN})(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)\}\text{Cl}$ von einer Sephadex-Säule mit optisch aktiver $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ -Lösung eluiert [82] .

Zahlreiche Komplexe des Typs $\text{CpML}^1\text{L}^2\text{L}^3$, wie die Verbindung $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ bilden mit dem optisch aktiven L-Mentholatanion Diastereomere mit unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten, so daß sie durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden können [76,83,84] .

Zur Enantiomerentrennung des $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)\}\text{BF}_4$ diente 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-Monohydrat, ein optisch aktives Reagenz, das in der organischen Chemie häufig für Racematspaltungen eingesetzt wird [85] .

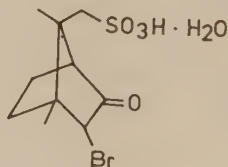


Abbildung 1

1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-Monohydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eine wäßrige Lösung des Methylkomplexes wurde mit einer Lösung der 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure in Aceton versetzt. Nach ein paar Tagen kristallisierte das Produkt $\{(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)\}(1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Form großer roter Kristalle aus. Die Verbindung wurde mehrfach aus Aceton/Wasser-Gemischen umkristallisiert und analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

Das IR-Spektrum weist die Absorptionsbanden des Methylkomplexes auf. Das Fehlen der (BF_4) -Valenzschwingungen und die intensiven (SO_2) -Schwingungen des 1-S-3-Bromcamphersulfonates bei 1140 und 1200 cm^{-1} zeigen, daß das Tetrafluoroborat-Anion ausgetauscht worden ist.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum ist mit dem des Methylkomplexes identisch und enthält zwei Absorptionsbanden bei 496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Circulardichroismus kann nur innerhalb von Absorptionsbanden beobachtet werden, weil dies die Differenz der molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ für links und rechts circular polarisiertes Licht ist, wobei es sich im allgemeinen um Elektronenübergänge im VIS- und UV-Bereich handelt. Das in H_2O vermessene CD-Spektrum des Komplexes zeigt einen negativen Cotton-Effekt bei 510 nm ($\Delta\epsilon = -0,036$). Der positive Cotton-Effekt bei 308 nm ($\Delta\epsilon = +2,971$) wird von dem 1-S-3-Bromcamphersulfonat-Anion erzeugt, das selbst ein starker Chromophor ist und den CD-Effekt des Komplexes überdeckt.

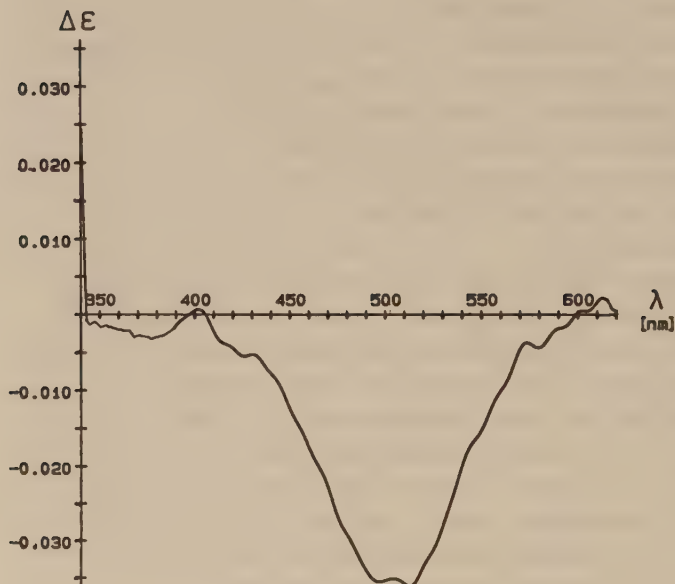


Abbildung 2

CD-Spektrum des Komplexes

$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)](1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S})$

Die $\Delta\epsilon$ -Werte sind recht klein, was jedoch nicht ungewöhnlich ist, da ähnliche Werte für die Komplexe des Typs $[(\text{tacn})\text{Co}^*(\text{NH}_3)\text{L}^1\text{L}^2]^{\text{n}+}$ beobachtet wurden ⁽⁸⁴⁾. Nach der Isolierung des Komplexes $\{[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)](1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde ein CD-Spektrum von dem verbliebenen Filtrat aufgenommen. Das Spektrum zeigt einen positiven Cotton-Effekt bei 510 nm. Der positive Cotton-Effekt des Anions bei 308 nm ist unverändert. Demnach enthält das Filtrat das spiegelbildliche Enantiomere des Komplexes.

Um ein vollständiges CD-Spektrum des Komplexes ohne den Einfluß des 1-S-3-Bromcamphersulfonat-Chromophors zu messen, muß das Anion durch eine optisch inaktive Spezies er-

setzt werden. Zu diesem Zweck wurde der Komplex in einem Wasser/Aceton-Gemisch gelöst und mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumtetraphenylborat in Aceton versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das Produkt $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BPh}_4$ pulverförmig aus. Das IR-Spektrum der Substanz beweist, daß das Anion ausgetauscht worden ist. Die charakteristischen (SO_2) -Schwingungen des 1-S-3-Bromcamphersulfonates fehlen; dafür zeigt das Spektrum zwei intensive Absorptionsbanden bei 700 und 750 cm^{-1} , die den (CH)-Deformationsschwingungen der Phenylringe zugeordnet werden können und die Monosubstitution am Benzolring belegen. Das in Acetonitril gemessene CD-Spektrum enthält zwei negative Cotton-Effekte bei 510 nm ($\Delta\epsilon = -0,015$) und 309 nm ($\Delta\epsilon = -0,042$).

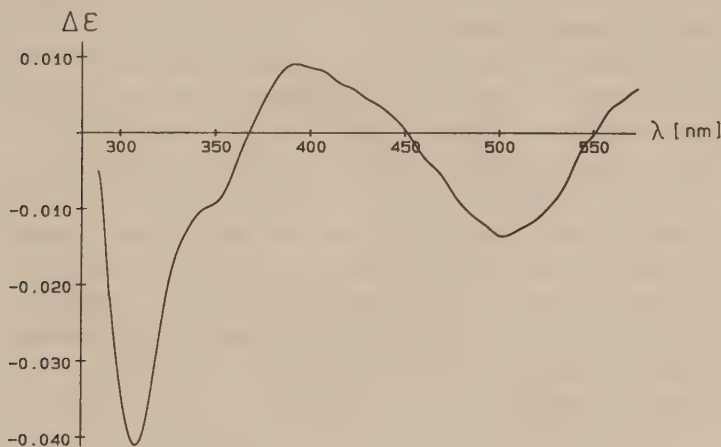


Abbildung 3

CD-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BPh}_4$

Die Beiträge zum CD-Effekt können sich aus der konfigurativen Chiralität am Re-Zentrum und aus der konformativen Chiralität der drei durch das cyclische Amin gebildeten Chelatringe zusammensetzen. Fujinami postulierte, daß für das

System $[(\text{tacn})\text{Co}^*(\text{NH}_3)\text{L}^1\text{L}^2]^{3+}$ in Lösung keine fixierte $(\lambda\lambda\lambda)$ - bzw. $(\delta\delta\delta)$ -Konformation des tacn-Liganden vorliegt und daß der Beitrag der konformativen Chiralität zum CD-Effekt klein ist. ^1H -NMR-Messungen, die diese Annahme belegen, sind allerdings nicht berichtet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ zeigt ein Multiplett für die Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins (s. Kap. 2.5.1). Dies beweist, daß die $(\lambda\lambda\lambda)$ - bzw. $(\delta\delta\delta)$ -Konformation auch in Lösung erhalten bleibt. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Beiträge zum CD-Effekt von der konformativen Chiralität des tacn-Liganden und von der konfigurativen Chiralität am Metallzentrum beeinflusst werden können.

Der Drehwert des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BPh}_4$ wurde in Acetonitril gemessen. Der daraus berechnete spezifische Drehwert beträgt $[\alpha]^{22}_{\text{D}_{589}} = -48,6$ ($\text{CH}_3\text{CN}, 1, 1$).

Mit einem Einkristall des $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)](1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S})\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt ^[26].

Die absolute Konfiguration des Kations kann bestimmt werden, da die des Anions bekannt ist und somit ein Vergleich zwischen beiden möglich ist. Dies hat einen großen Vorteil, da eine Röntgenstrukturanalyse für beide Enantiomere gleiche Beugungsmuster ergibt und erst nach einer aufwendigen Bijovet-Analyse die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgen kann ^[86]. Abbildung 4 zeigt die räumliche Anordnung des Moleküls:

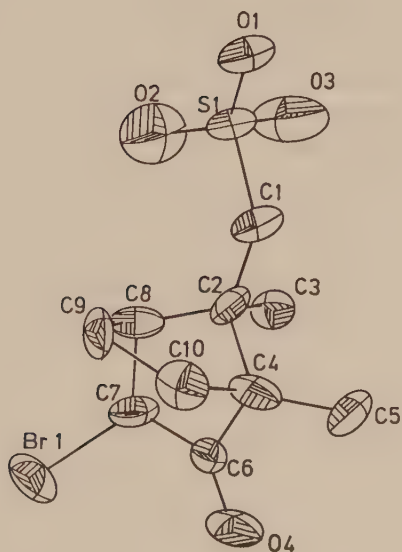
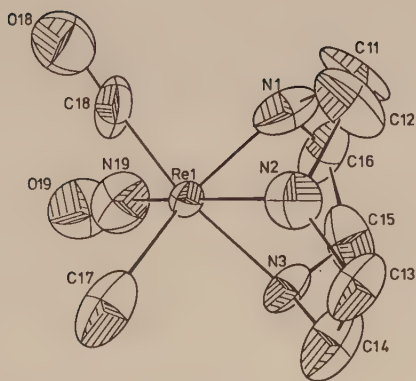


Abbildung 4

Molekulare Geometrie des Kations $[(tacn)Re^+(NO)(CO)(CH_3)]^+$
und des Anions $(1-S-C_{10}H_{14}BrO_4S)^-$

In dem Komplex ist das Re-Zentrum pseudooktaedrisch von dem cyclischen Triamin, der Nitrosyl- und der Carbonyl-Gruppe, sowie von dem Methylanion umgeben. Tabelle 1 enthält die wichtigsten Bindungsabstände:

Tabelle 1

Bindungsabstände im Kation $[(tacn)Re^*(NO)(CO)(CH_3)]^+$

Re-N3 = 2,193 Å	Re-C17 = 2,118 Å
Re-N2 = 2,184 Å	Re-N19 = 1,845 Å
Re-N1 = 2,142 Å	Re-C18 = 1,819 Å

Im Vergleich zu den Bindungslängen zwischen dem Re-Zentrum und den π -Akzeptoren $[NO]^+$ und CO, die auf einen Doppelbindungscharakter hinweisen, ist der Bindungsabstand zum Methylanion, einem reinen σ -Donor, mit 2,118 Å am längsten. Die Abstände Re-N(Ligand) ergeben im Mittel 2,173 Å. Der Winkel Re-N19-O19 von $172,0^\circ$ zeigt, daß es sich um eine lineare Nitrosylgruppe handelt.

Die R/S-Nomenklatur für das Re-Zentrum kann nur mit Einschränkungen erfolgen, weil die Cahn-Ingold-Prelog-Regeln für zentrochirale Verbindungen Gültigkeit haben, die mit vier verschiedenen Substituenten umgeben sind ^[87]. Das Kernstück der Nomenklatur für Chiralitätszentren ist die Sequenzregel, wonach die vier Substituenten in eine Reihe fallender Priorität geordnet werden. Da das Rhenium in dem Methylkomplex oktaedrisch von sechs Atomen umgeben ist, muß die Basis der Zuordnung angegeben werden. Für Komplexe gibt es v. a. zwei Nomenklaturmöglichkeiten. Einmal wird der chirale Simplex $[Re(NO)(CO)(CH_3)]$ betrachtet und die Konfiguration nach den bekannten Regeln festgelegt ^[88]. In der Literatur hat sich die auf Stanley und Baird zurückgehende R/S-Nomenklatur für optisch aktive Cp-Komplexe eingebürgert, die auch in dieser Arbeit angewendet werden soll ^[89]. Danach wird der dreizählige Stickstoffligand als Einheit mit dreimal der Ordnungszahl von Stickstoff ge-

wertet, so daß folgende Prioritätsreihe aufgestellt werden kann: $\text{tacr} > \text{NO} > \text{CO} > \text{CH}_3$. Daraus ergibt sich für das Re-Zentrum eine S-Konfiguration. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht ferner hervor, daß die drei Fünfringe des koordinierten Aminliganden ($\delta\delta\delta$)-Konformation besitzen.

2.5.3 Substitutionsreaktionen und Kinetik des Methylkomplexes mit HX

2.5.3.1 Synthese und Charakterisierung der Produkte

Mit dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ können mit einigen Protonensäuren HX Substitutionsreaktionen durchgeführt werden, wobei das Methylanion durch ein geeignetes Nucleophil ersetzt wird und die $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]$ -Einheit unverändert bleibt. Die Substitutionsprodukte $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CF}_3\text{COO}$) wurden isoliert und charakterisiert; die Reaktionen mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) konnten reaktionskinetisch verfolgt werden. Zunächst soll über die Synthese und Charakterisierung der Produkte berichtet werden.

Wird der Methylkomplex in konzentrierter Trifluoressigsäure 2 d refluxiert, verändert sich langsam die Farbe der roten Lösung nach gelb. Beim Stehenlassen an der Luft bleibt ein gelbes Öl übrig, das dann in Aceton aufgelöst und mit einer wäßrigen NaPF_6 -Lösung versetzt wird. Nach kurzer Zeit kann die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{OCOCF}_3)]\text{PF}_6$ als gelbes Pulver isoliert werden. Der Komplex ist in organischen Lösungsmitteln wie Aceton und Acetonitril löslich und kann aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden. Neben den charakteristischen Liganden- und Anionenbanden zeigt das IR-Spektrum der Verbindung die (CO) -Valenzschwingung bei 1990 cm^{-1} und die (NO) -Valenzschwingung bei 1700 cm^{-1} als intensive Absorptionsbanden. Ferner erkennt man die Banden des koordinierten Trifluoracetatoliganden, die folgendermaßen zugeordnet werden können [23] :

Valenzschwingung	[cm ⁻¹]
(C=O)	1650
(C-O)	1440
(Re-O)	750
(CF ₃) _s	1200
(CF ₃) _{as}	1150

Das ¹³C-NMR-Spektrum belegt eindeutig das Vorliegen eines Trifluoroacetatoliganden. Durch ¹³C-¹⁹F-Kopplungen ergeben sich für die beiden C-Atome des CF₃CO₂²⁻-Liganden jeweils ein Quadruplett, aus denen sich die Kopplungskonstanten bestimmen lassen. Die Signale lassen sich wie folgt zuordnen:

δ = 52,40-58,07	12 s / -CH ₂ CH ₂ -
δ = 115,42-124,46	q / -CF ₃ (¹ J _{CF} = 262,8 Hz)
δ = 166,18-167,30	q / -OCO (² J _{CF} = 32,4 Hz)
δ = 211,54	s / -CO

Lage der Signale und Größe der Kopplungskonstanten sind mit den entsprechenden Daten des Komplexes [CpRe(NO)(CO)-(PPh₃)(OCOCF₃)] vergleichbar ^[90].

Das in CH₃CN vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei Übergänge bei 473 nm (ε = 100 L·mol⁻¹·cm⁻¹) und bei 367 nm (ε = 144 L·mol⁻¹·cm⁻¹). Das Festkörper-Reflexionsspektrum enthält zwei Maxima bei den genannten Wellenlängen.

Wird der Methylkomplex mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren umgesetzt, so können die Produkte [(tacn)Re(NO)(CO)X]X (X = F, Cl, Br, I) in kristalliner Form isoliert werden. Alle vier Verbindungen sind sehr gut wasserlöslich. Aus Aceton/Wasser-Gemischen lassen sie sich umkristallisieren und durch Zugabe einer wäßrigen NaPF₆-Lösung als PF₆⁻-Salze isolieren. Die Verbindungen sind luftstabil und können unzersetzt aufbewahrt werden. Innerhalb der Ligan­denreihe F > Cl > Br > I kommt es zur Farbvertiefung der Komplexe. Die Fluoroverbindung ist orange, der Chlorokom-

plex hellrot, die Bromoverbindung rot und der Iodokomplex dunkelrot. Tabelle 1 enthält die (CO)- und (NO)-Schwingungsfrequenzen der vier Produkte.

Tabelle 1

IR-Daten der Komplexe [(tacn)Re(NO)(CO)X]X

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{NO})$ [cm^{-1}]
[(tacn)Re(NO)(CO)F]F	1970	1720
[(tacn)Re(NO)(CO)Cl]Cl	1950	1710
[(tacn)Re(NO)(CO)Br]Br	1940	1700
[(tacn)Re(NO)(CO)I]I	1935	1700

Ein Vergleich der (CO)- und (NO)-Schwingungsfrequenzen zeigt, daß mit abnehmender Elektronegativität der Liganden X eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen stattfindet, womit eine Schwächung der Kohlenstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Bindung einhergeht.

Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen wurden in D_2O vermessen. Sie zeigen ein Multipllett bei $\delta = 2,71\text{--}3,52$ für die Methylen-Protonen des koordinierten cyclischen Triamins. Das Fehlen des Singulett für die Methylprotonen der CH_3 -Gruppe beweist die vollständige Substitution des Methylanions gegen das jeweilige Halogenidion.

Die Elektronenanregungsspektren wurden in Wasser aufgenommen und zeigen Maxima, die sich in der Reihe $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ in den längerwelligen Bereich verschieben. Die Absorptionsmaxima sowie die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

UV/VIS-Daten der Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{X}$

Verbindung	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{F}]\text{F}$	454	(56)
$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$	378	(72)
	484	(54)
$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}$	391	(61)
	489	(76)
$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{I}]\text{I}$	389	(76)
	492	(117)

Die Festkörper-Reflexionsspektren der Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ sind mit den Elektronenanregungsspektren vergleichbar und weisen zwei Maxima bei den obengenannten Wellenlängen auf.

Die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{PF}_6$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CF}_3\text{CO}_2$) wurden elektrochemisch untersucht. Dazu wurden die cyclischen Voltammogramme im Potentialbereich von -2,0 bis +2,0 V vs Ag/AgCl in 0,1 M TBAPF₆/CH₃CN an einer GC-Elektrode aufgenommen. Die Komplexe zeigen identisches elektrochemisches Verhalten. Es können zwei irreversible Übergänge ermittelt werden mit Maxima bei +0,965 und -1,835 V vs Fc⁺/Fc. Ferner wurden die cyclischen Voltammogramme in 0,1 M LiClO₄/H₂O an einer GC-Elektrode in einem Potentialbereich von +1,4 bis -1,5 V vs Ag/AgCl gemessen. Alle Verbindungen ergeben einen irreversiblen Übergang mit einem Maximum bei -1,1 V vs NHE.

An dieser Stelle werden zur Übersicht die Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes aufgeführt.

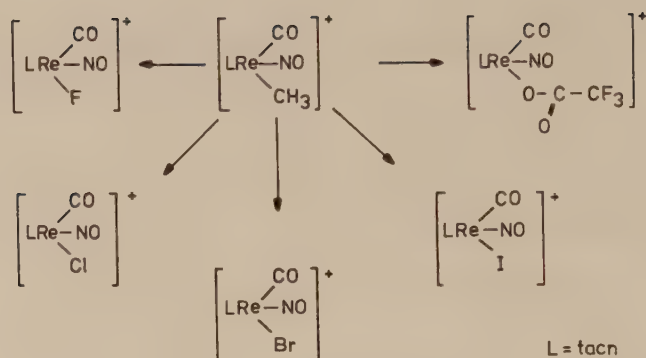


Abbildung 1

Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes mit HX ($X = F, Cl, Br, I, CF_3CO_2$)

Bei den Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ handelt es sich um racemische, zentrochirale Komplexe. Daher wurde entsprechend dem Methylkomplex exemplarisch mit der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$ eine Racematspaltung mit 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-Monohydrat durchgeführt. Der Chlorokomplex wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung des optisch aktiven Reagenzes in Aceton versetzt. Nach einigen Tagen kristallisierte das Produkt $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}]$ in Form hellroter Kristalle aus, die mehrmals umkristallisiert wurden. Ferner wurde der optisch aktive Chloro-Komplex direkt durch Umsetzung von $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_4\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit HCl hergestellt. Die IR-Spektren zeigen neben den Ligandenbanden und den (NO)- und (CO)-Valenzschwingungen die intensiven (SO_2)-Schwingungen des 1-S-3-Bromcamphersulfonat-Anions bei 1140 und 1200 cm^{-1} . Die in H_2O vermessenen CD-Spektren sind identisch und entsprechen dem des Methylkomplexes (siehe Kapitel 2.5.2). Demnach verläuft die Reaktion mit HCl unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum. Die CD-Spektren zeigen einen negativen Cotton-Effekt bei 510 nm ($\Delta\epsilon =$

-0,054). Der positive CD-Effekt bei 308 nm ($\Delta\epsilon = +2,789$) wird durch das 1-S-3-Bromcamphersulfonat-Anion erzeugt.

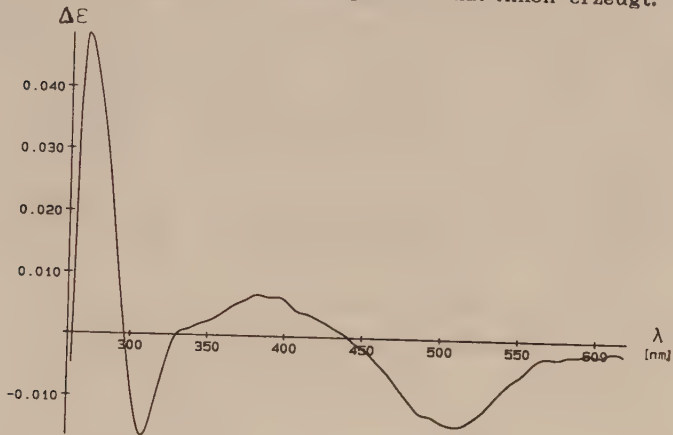


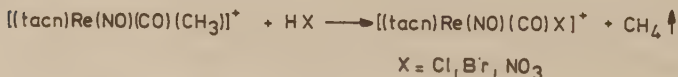
Abbildung 2

CD-Spektrum des Komplexes

$[(tacn)Re^*(NO)(CO)Cl][1-S-C_{10}H_{14}BrO_4S]$

2.5.3.2 Kinetische Messungen

Im Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ wird die $\text{Re}-\text{CH}_3$ -Bindung durch HX bzw. X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gespalten unter Bildung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ und Methan bzw. CH_3X ^[90]. Diese Substitution verläuft stereospezifisch unter Retention der Konfiguration am Re -Zentrum. Mechanistisch soll diese elektrophile Metall-Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Protonierung des Re -Zentrums mit anschließender reduktiver Eliminierung von CH_4 erreicht werden; das entstehende 16-Elektronen-Fragment reagiert dann schnell mit X^- zum $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$. Kinetische Messungen wurden nicht berichtet. Interessanterweise reagiert $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ nicht mit 1 N HClO_4 oder 1 N H_2SO_4 in Abwesenheit eines anderen effektiven Nucleophils. Auch findet bei pH 7 und 1 M $[\text{Cl}^-]$ bzw. 1 M $[\text{SO}_4^{2-}]$ keine Substitutionsreaktion zum Chloro- bzw. Sulfatokomplex statt. Die Reaktion läuft also nur in Gegenwart von Protonen und eines geeigneten Nucleophils ab. Daher wurden die Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) reaktionskinetisch verfolgt. Um den Einfluß des Nucleophils und Elektrophils zu ermitteln, wurde einmal die $[\text{H}^+]$ -Konzentration konstant gehalten und die Konzentration des Nucleophils variiert, während in einer weiteren Meßreihe die Konzentration des Nucleophils konstant blieb und die $[\text{H}^+]$ -Konzentration variierte. Zunächst wurde gaschromatographisch nachgewiesen, daß bei den Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes Methan entsteht.



Für die GC-Untersuchung diente ein auf Methan, Ethan und Ethen kalibrierter Gaschromatograph (siehe experimenteller Teil). Die Auswertung ergab, daß das eingespritzte Gasvolumen 80% Methan neben 20% Ethan und Spuren Ethen ent-

hielt, so daß Methan als Hauptprodukt angesehen werden darf.

Die Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes mit HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) konnten durch Scan-Spektren spektralphotometrisch verfolgt werden. Der Methylkomplex ($[\text{Kpl}] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde in 1 N HX gelöst und sofort bei Raumtemperatur vermessen.

Bei der Reaktion mit HCl und HBr wurde alle 10 Minuten ein neues Spektrum gemessen. Abbildungen 1 und 2 enthalten die Scan-Spektren.

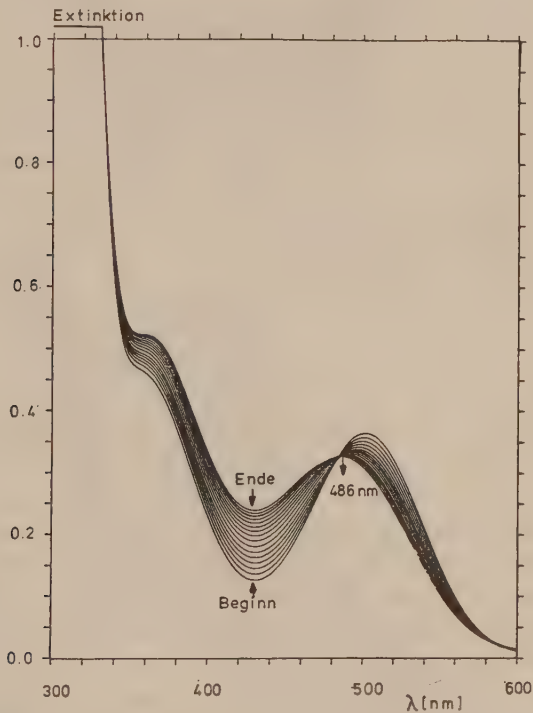


Abbildung 1

Scan-Spektrum für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl

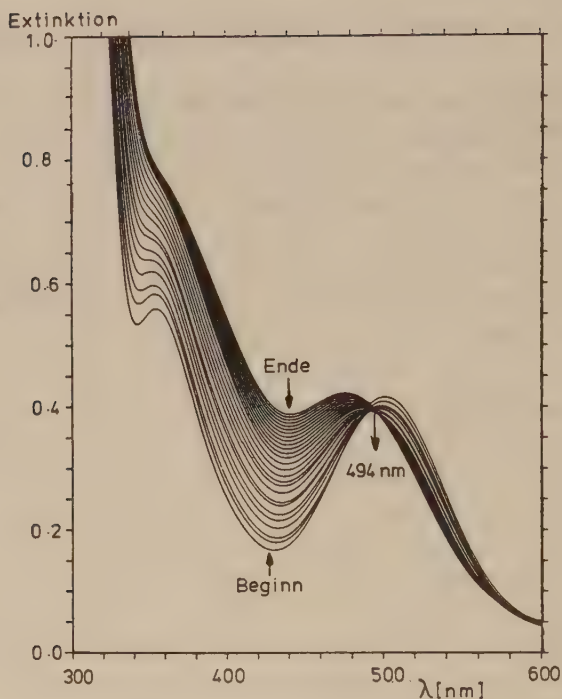


Abbildung 2

Scan-Spektrum für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HBr

Beide Scan-Spektren zeigen jeweils einen isosbestischen Punkt, also Punkte, bei denen Edukt und Produkt die gleichen molaren Absorptionskoeffizienten bei einer definierten Wellenlänge haben. Bei der Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl liegt er bei 486 nm, bei der Reaktion mit HBr bei 494 nm. Isosbestische Punkte weisen auf einen linearen Zusammenhang der Konzentrationsänderungen hin, wenn ein Parameter (Zeit, pH, Temperatur) variiert wird [91]. Die Linearität folgt aus der Stöchiometrie, wenn diese die Konzentration der absorbierenden Komponenten durch eine ein-

zige Reaktionsgleichung verknüpft. Abbildung 3 zeigt das Scan-Spektrum der Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3 . Alle 2 Minuten wurde ein neues Spektrum aufgenommen.

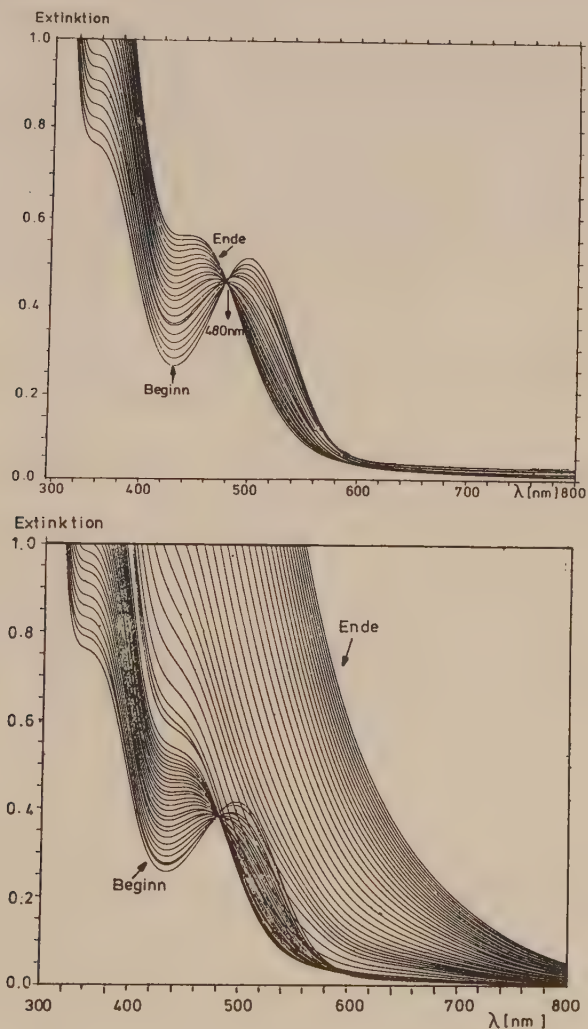
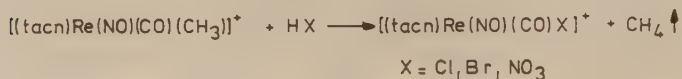


Abbildung 3

Scan-Spektren für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3

Der ermittelte isosbestische Punkt liegt bei 490 nm und zeigt sich unter den gewählten Bedingungen für 26 Scans. Dann tritt eine Zersetzungsreaktion ein. Aus der Reaktionslösung konnte kein Substitutionsprodukt isoliert werden. Das Scan-Spektrum zeigt also, daß bis zur Zersetzung eine Linearität zwischen Konzentrationsänderung und Zeit besteht, so daß kinetische Messungen erfolgen konnten.

Aus den Scan-Spektren kann die Wellenlänge entnommen werden, bei der die maximale Absorptionsänderung stattfindet. Sie liegt in allen drei Fällen bei 430 nm. Die Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit wurde spektralphotometrisch bei dieser Wellenlänge verfolgt. Die Kinetik der Reaktion



ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht worden (s. experimenteller Teil).

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{obs} sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengefaßt. Die Abbildungen 4 bis 9 geben die Auftragungen k_{obs} vs $[\text{H}^+]$ bzw. k_{obs} vs $[\text{X}^-]$ wieder. Tabelle 7 zeigt die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl

[H⁺]-Variation

Komplexkonzentration: $1,10 \cdot 10^{-2}$ M

Ionenstärke: 1 M Na₂SO₄

Chloridionenkonzentration: 0,5 M

Temperatur: 35°C

[H ⁺] [M]	$10^{-5} \cdot k_{\text{obs}}$ [s ⁻¹]	$10^{-4} \cdot k$ [M ⁻¹ · s ⁻¹]	$10^{-4} \cdot k_3$ [M ⁻² · s ⁻¹]
0,10	2,83		
0,34	7,28		
0,50	8,47		
0,67	14,70	1,92	1,65
0,84	16,50		
1,00	19,80		

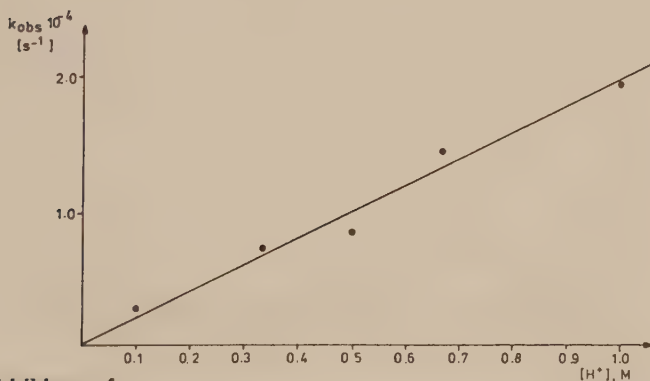


Abbildung 4

k_{obs} vs [H⁺] für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl ([Cl⁻] = 0,5 M)

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl

[Cl⁻]-Variation

Komplekonzentration: $1,10 \cdot 10^{-2}$ M

Ionenstärke: 1 M Na₂SO₄

Wasserstoffionenkonzentration: 0,5 M

Temperatur: 35°C

[Cl ⁻]	$10^{-5} \cdot k_{\text{obs}}$	$10^{-4} \cdot k$	$10^{-4} \cdot k_3$
[M]	[s ⁻¹]	[M ⁻¹ · s ⁻¹]	[M ⁻² · s ⁻¹]
0,10	2,08		
0,34	6,35		
0,50	8,44		
0,67	13,29	1,94	1,67
0,84	15,64		
1,00	19,50		

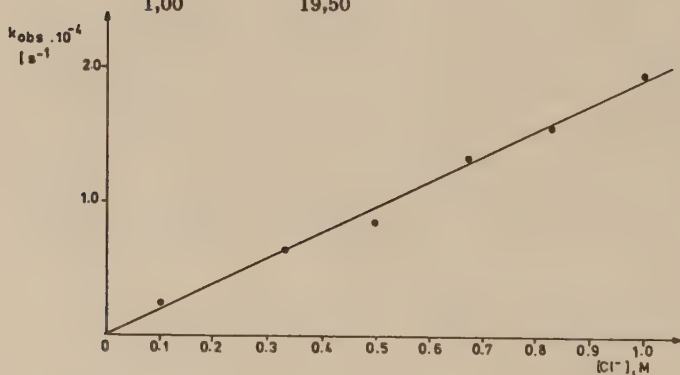


Abbildung 5

k_{obs} vs [Cl⁻] für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl ($[\text{H}^+] = 0,5$ M)

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HBr

[H⁺]-Variation

Komplekonzentration:	$1,10 \cdot 10^{-2}$ M
Ionenstärke:	1 M Na ₂ SO ₄
Bromidionenkonzentration:	0,5 M
Temperatur:	35°C

[H ⁺] [M]	$10^{-5} \cdot k_{\text{obs}}$ [s ⁻¹]	$10^{-4} \cdot k$ [M ⁻¹ · s ⁻¹]	$10^{-4} \cdot k_3$ [M ⁻² · s ⁻¹]
0,10	3,01		
0,34	6,83		
0,50	7,90		
0,67	12,11	1,68	1,47
0,84	14,35		
1,00	18,40		

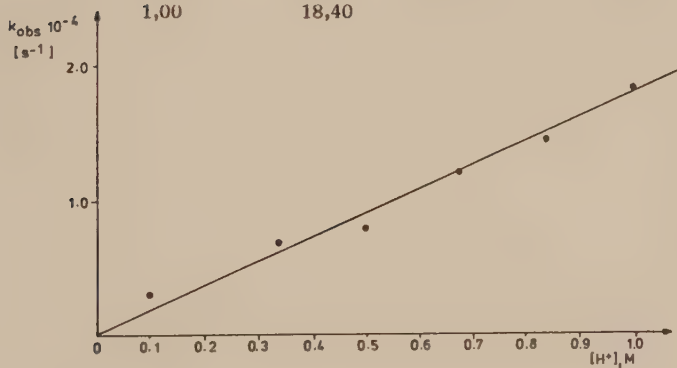


Abbildung 6

k_{obs} vs $[H^+]$ für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HBr ($[Br^-] = 0,5$ M)

Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HBr

[Br⁻]-Variation

Komplekonzentration: $1,10 \cdot 10^{-2}$ M

Ionenstärke: 1 M Na₂SO₄

Wasserstoffionenkonzentration: 0,5 M

Temperatur: 35° C

[Br ⁻]	$10^{-5} \cdot k_{\text{obs}}$	$10^{-4} \cdot k$	$10^{-4} \cdot k_3$
[M]	[s ⁻¹]	[M ⁻¹ · s ⁻¹]	[M ⁻² · s ⁻¹]
0,10	2,03		
0,34	5,60		
0,50	7,90		
0,67	10,54	1,40	1,18
0,84	12,69		
1,00	14,42		

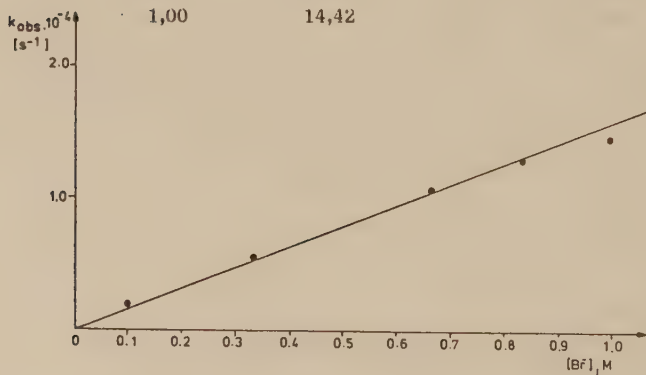


Abbildung 7

k_{obs} vs [Br⁻] für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HBr ([H⁺] = 0,5 M)

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3

$[\text{H}^+]$ -Variation

Komplexkonzentration:	$1,10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
Ionenstärke:	$1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
Nitrationenkonzentration:	$0,5 \text{ M}$
Temperatur:	30°C

$[\text{H}^+]$ [M]	$10^{-3} \cdot k_{\text{obs}}$ [s $^{-1}$]	$10^{-2} \cdot k$ [M $^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$10^{-2} \cdot k_3$ [M $^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
0,10	2,50		
0,50	8,53		
0,80	16,10	2,10	1,89
1,00	21,30		

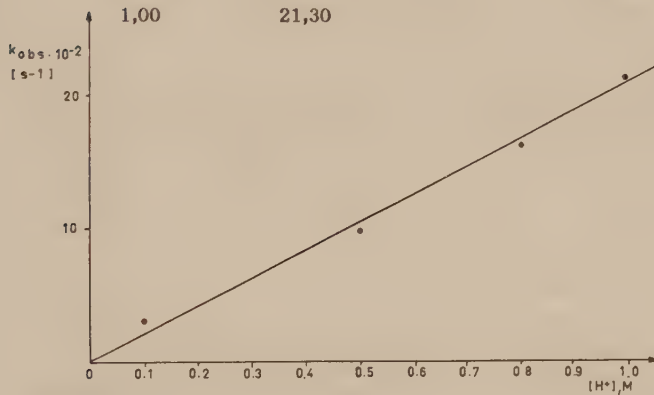


Abbildung 8

k_{obs} vs $[\text{H}^+]$ für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3 ($[\text{NO}_3^-] = 0,5 \text{ M}$)

Tabelle 6

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3

$[\text{NO}_3^-]$ -Variation

Komplexkonzentration: $1,10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Ionenstärke: $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Wasserstoffionenkonzentration: $0,5 \text{ M}$

Temperatur: 30°C

$[\text{NO}_3^-]$	$10^{-3} \cdot k_{\text{obs}}$	$10^{-2} \cdot k$	$10^{-2} \cdot k_3$
[M]	$[\text{s}^{-1}]$	$[\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$[\text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
0,10	2,51		
0,50	8,53		
0,80	15,50	2,00	1,85
1,00	21,98		

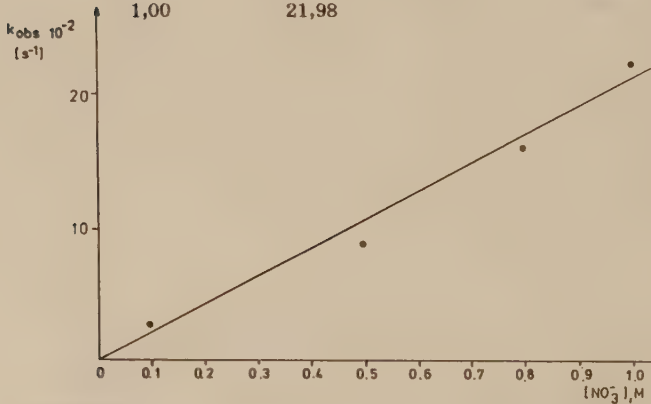


Abbildung 4

k_{obs} vs $[\text{NO}_3^-]$ für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3 ($[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$)

Tabelle 7

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl bei verschiedenen Temperaturen

Komplexkonzentration:	$1,10 \cdot 10^{-2}$ M
Ionenstärke:	1 M
HCl-Konzentration:	1 N

T	$10^{-4} \cdot k_{\text{obs}}$
[K]	[s ⁻¹]
288	19,97
299	7,73
308	2,91
318	0,86
333	0,31

Daraus ergeben sich für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl folgende Aktivierungsparameter:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\ddagger} &= -17,6 \pm 1,2 \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \\ \Delta H^{\ddagger} &= 17,7 \pm 0,4 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ \Delta G^{\ddagger} &= 22,95 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]\end{aligned}$$

Die kinetischen Messungen zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes mit HX von der Konzentration des Elektrophils und von der Konzentration des Nucleophils abhängen. Die Reaktionen verlaufen demnach erster Ordnung bezüglich der Komplexkonzentration, erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Nucleophils und erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Elektrophils. Aus den kinetischen Messungen kann folgendes Zeitgesetz ermittelt werden:

$$-d[Kpl] / dt = k [H^+][X^-][Kpl] \quad 1)$$

$[X^-] = Cl^-, Br^-, NO_3^-$ - Konzentration

$[Kpl]$ = Konzentration des Methylkomplexes

Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß die Reaktion mit HBr etwas langsamer verläuft als mit HCl; die Unterschiede sind allerdings gering. Dagegen verläuft die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HNO_3 um zwei Zehnerpotenzen schneller. Dies kann dadurch erklärt werden, daß NO_3^- ein stärkeres Nucleophil ist als Cl^- und Br^- .

Wird die Substitutionsreaktion mit $[(tacn)Re^*(NO)(CO)(CH_3)]-[1-S-C_{10}H_{14}BrO_4S]$ und HCl durchgeführt, so ergeben Produkt und Edukt identische CD-Spektren (s. Kapitel 2.5.3.1). Die Reaktion verläuft also unter Retention der Konfiguration am Re-Zentrum ab.

Das Zeitgesetz steht im Einklang mit einem Mechanismus, bei dem eine protonierte Spezies des Methylkomplexes mit dem Nucleophil X^- unter Bildung von Methan und $[(tacn)Re(NO)(CO)X]^+$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagiert, woraus sich die Gleichungen (2) bis (4) ergeben:



$$d[Kpl] / dt = \{ k_1 \cdot K_p [H^+] / (1 + K_p [H^+]) \} [X^-][Kpl] \quad 4)$$

$[Kpl]$ = Konzentration des Methylkomplexes

Wenn die Protonierungskonstante K_p klein ist (ca. $10^{-2} M^{-1}$), so ist $K_p \cdot [H^+]$ unter den gewählten experimentellen Bedingungen « 1 und Gleichung (4) vereinfacht sich zu Gleichung (1), wobei dann gilt [92] :

$$k = k_1 \cdot K_p [M^{-2} s^{-1}]$$

Die Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes mit HX laufen also nur in Gegenwart von Protonen und eines geeigneten Nucleophils ab. Für den Angriff des Protons kommen drei Stellen in dem Kation $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$ in Betracht:

1. Das elektronenreiche, niederwertige Re-Zentrum wird protoniert. Es kommt zur Ausbildung einer Re-H-Spezies mit irreversibler reduktiver Eliminierung von CH_4 und gleichzeitiger Addition von X^- an das intermediär auftretende 16-Elektronen-Fragment.
2. Die Re-NO-Einheit des Methylkomplexes wird protoniert unter Ausbildung einer Re-N(O)H-Spezies.
3. Ein Aminstickstoff des Makrozyklus wird protoniert, nachdem eine Re-N-Bindung dissoziativ gelöst worden ist.

Die lineare, recht elektronenarme Re-NO-Gruppe des Methylkomplexes steht wahrscheinlich nicht für den Angriff eines H^+ zur Verfügung [39,93]. Die Ausbildung einer Re-H-Spezies und die reduktive Eliminierung von CH_4 im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist mit dem experimentellen Zeitgesetz nicht vereinbar. Auch wäre die Stabilität des Methylkomplexes gegenüber HClO_4 oder H_2SO_4 nicht erklärbar. Es wird daher ein Mechanismus wie in Abbildung 10 angenommen, bei dem eine 16-Elektronen-Spezies durch säurekatalysierte Lösung einer Re-Amin-Bindung erzeugt wird. Die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}]$ zeigt, daß die Re-N-Amin-Bindung in trans-Stellung zum NO- oder CO-Liganden die schwächste ist [26]. Die Bindung des Nucleophils X^- unter gleichzeitiger Lösung von CH_3^- , das sofort protoniert wird, ist dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, gefolgt von schneller Rückbindung der Re-N-Amin-Bindung.

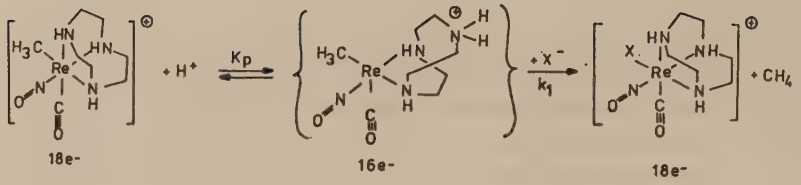


Abbildung 10

Mechanismus der Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HX

2.5.4 Halogenierung der Methylgruppe in der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$

Die Methylgruppe in der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ wurde mit I_2 zum Iodomethyligenanden halogeniert. Die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ wurde isoliert und charakterisiert. Selektive Halogenierungen koordinierter Alkyligenanden sind bisher nicht beschrieben. Wie schon in Kapitel 2.5.3.2 berichtet, wird die $\text{Re}-\text{CH}_3$ -Bindung in dem Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ durch X_2 unter Bildung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{X}]$ und CH_3X gespalten ^[90]. Ähnliche Reaktionen sind für den Eisenkomplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$ beschrieben ^[94-96]. Interessanterweise entsteht der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ auch dann, wenn der Methylkomplex mit einem großen Überschuß I_2 in Ethanol im Rückfluß erhitzt wird; eine Di- bzw. Trihalogenierung der koordinierten Methylgruppe findet nicht statt. Auch wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht das in Kapitel 2.5.3.1 beschriebene Substitutionsprodukt $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{I}]\text{I}$ gebildet.

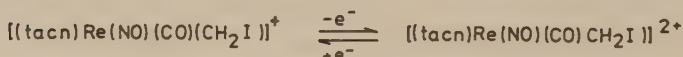
Im folgenden werden Synthese, analytische und spektroskopische Charakterisierung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ beschrieben. Die Darstellung erfolgte in guten Ausbeuten durch eine stöchiometrische Umsetzung des Methylkomplexes mit I_2 in absolutem Ethanol bei Raumtemperatur. Nach zweitägiger Reaktionszeit wurde das dunkelbraune Produkt isoliert und in CH_3CN umkristallisiert. Die Elementar- und Metallanalysen ergaben die folgende Summenformel $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Das IR-Spektrum ist mit dem des Methylkomplexes identisch und zeigt neben den charakteristischen Liganden- und Anionen-Banden die $\nu(\text{CO})$ bei 1940 cm^{-1} und die $\nu(\text{NO})$ bei 1700 cm^{-1} .

Das in CH_3CN vermessene UV/VIS-Spektrum enthält eine Absorptionsbande bei 361 nm ($\epsilon = 98\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Im Festkörper-Reflexionsspektrum liegt das Absorptionsmaximum

ebenfalls bei 360 nm. Die Elektronenanregungsspektren unterscheiden sich von dem des Methylkomplexes, dessen Maximum bei 496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) liegen (s. Kapitel 2.5.1).

Das cyclische Voltammogramm wurde in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN-Lösung an der GC-Elektrode in einem Potentialbereich von 0 bis $\pm 2,0 \text{ V}$ vs Ag/AgCl aufgenommen. Es zeigt sich ein irreversibler Reduktionsübergang mit einem Maximum von $-2,15 \text{ V}$ vs Fc⁺/Fc. Im Potentialbereich von 0 bis $+2,0 \text{ V}$ erkennt man einen reversiblen Elektronenübergang, dessen Potentialdifferenz 70 mV beträgt, was auf einen Einelektronenübergang hinweist. Das elektrochemische Verhalten der Verbindung entspricht dem des Methylkomplexes (s. Kapitel 2.5.1). Der gefundene Prozeß kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



Das Redoxpotential des Paares $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]^{+/2+}$ wurde zu $E^f = +0,755 \text{ V}$ vs Fc⁺/Fc ermittelt. Die Peakstromfunktion ist unabhängig vom Spannungsvorschub, das Verhältnis I_{pr}/I_{ph} beträgt ≈ 1 , so daß die diagnostischen Kriterien für einen reversiblen Ladungstransfer erfüllt sind.

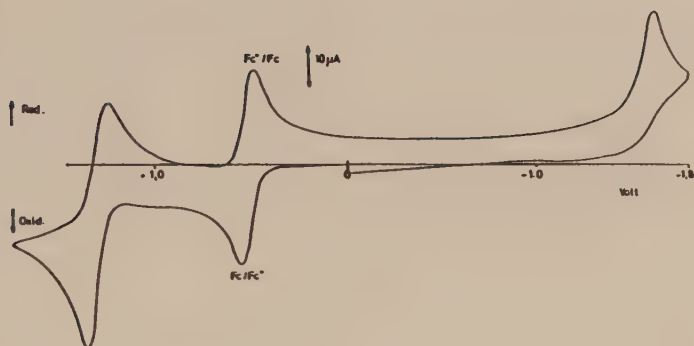


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})-(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ ($v = 50 \text{ mV/s}$; in $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$)

Das Vorhandensein des CH_2I -Liganden wird durch die NMR-Spektroskopie belegt. Das in CH_3CN vermessene ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Methylenprotonen des cyclischen Triamins ein Multiplett bei $\delta = 2,90 - 3,52$. Die drei Signale für die NH-Protonen liegen bei $\delta = 5,25 / 5,95 / 6,95$. Der CH_2I -Ligand sollte als AB-System ein Quadruplett für die Signale der Methylenprotonen geben. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich zwei Quadrupletts bei $\delta = 3,70$ und $3,87$, was auf das Vorhandensein von Diastereomeren hinweist. Die Integration zeigt, daß beide Signalgruppen zwei Protonen entsprechen. Die Kopplungskonstante beträgt 6 Hz und belegt, daß es sich wie erwartet um geminale Kopplungen handelt. Abbildung 2 enthält das vollständige und einen gespreizten Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums.

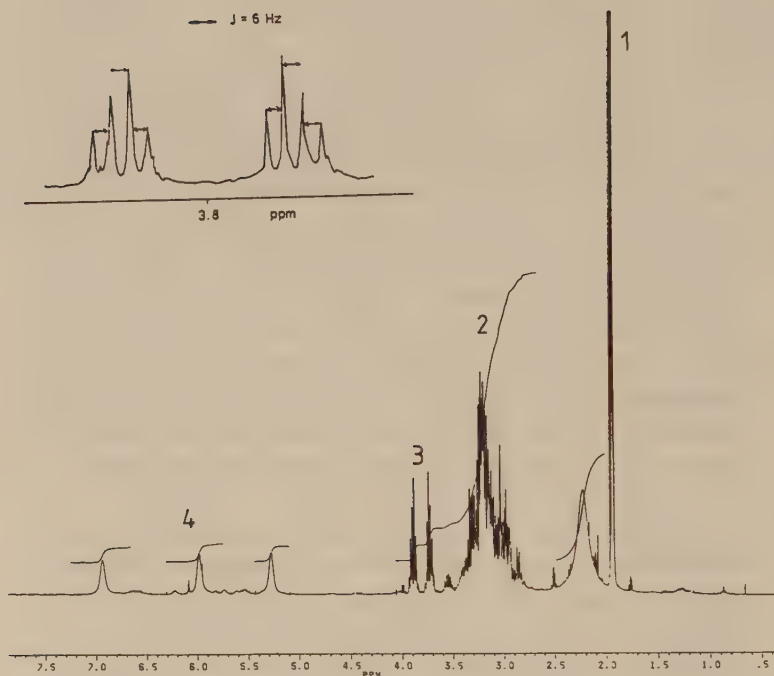


Abbildung 2

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$

1 = CD_3CN

2 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

3 = $-\text{CH}_2\text{I}$

4 = $-\text{NH}-$

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 7 Signale bei $\delta = 49,83$ bis $53,47$; 6 Signale können den Methylenkohlenstoffen des cyclischen Triamins und 1 Signal dem ^{13}C -Kern des CH_2I -Liganden zugeordnet werden. Das DEPT-Spektrum beweist, daß es sich bei diesen Signalgruppen ausschließlich um CH_2 -Gruppen handelt.

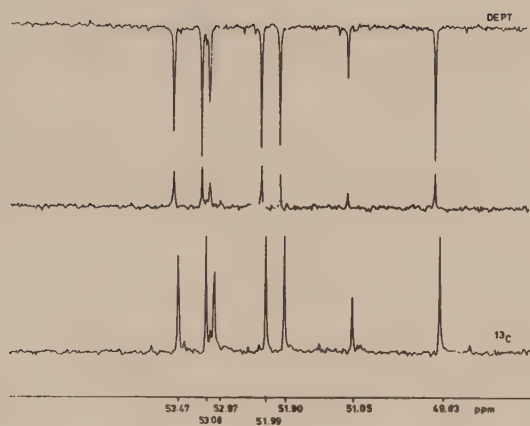


Abbildung 3

^{13}C - und DEPT-NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$

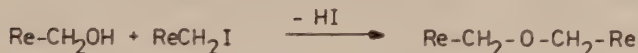
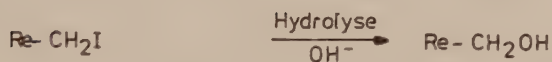
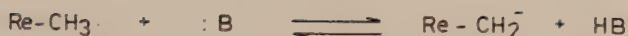
2.5.5 Die dimere Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$

Ausgehend von der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ gelang die Synthese des verbrückten Zweikernkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$. Dies ist das erste Beispiel einer dimeren Komplexverbindung mit einer (2-Oxapropan-1,3-diid)-Etherbrücke.

Casey berichtete 1979 über die Synthese des Komplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{OCH}_3)]$ mit einem terminalen Etherliganden, der nicht aus einem Methylkomplex hergestellt wird, sondern durch Solvolyse der dimeren Metalloesterverbindung $[\text{Cp}(\text{NO})(\text{CO})\text{ReCO}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})\text{Cp}]$ entsteht ^[71,72]. Synthese und Charakterisierung der dimeren Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$ werden nun beschrieben. Wird eine Lösung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen mit NaI versetzt, kristallisiert der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$ nach ca. 10 Tagen in Form orangeroter Kristalle aus. Dabei ist das Vorhandensein der Iodidionen erforderlich, da der Methylkomplex in Wasser-Aceton-Gemischen unbegrenzt stabil ist.

Die gleiche Reaktion findet statt, wenn eine wäßrige Lösung des Methylkomplexes mit einer Lösung von I_2 in Ethanol versetzt wird. Das Produkt kristallisierte bereits nach 4 Tagen aus.

Eine dritte Darstellungsmethode ist die Hydrolyse des in Kapitel 2.5.4 beschriebenen Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ in H_2O . Für die Reaktion kann folgender Mechanismus angenommen werden:



: B = Nucleophil

Im ersten Schritt abstrahiert das Nucleophil ein Proton des Methylliganden unter Bildung einer Re-CH_2^- -Spezies, die mit I_2 zu dem Iodomethylliganden reagiert. Die $\text{Re-CH}_2\text{I}$ -Verbindung wird hydrolytisch unter Bildung des Hydroxymethylkomplexes gespalten, der wiederum intermolekular mit einem Iodomethylliganden unter HI-Abspaltung zur dimeren Verbindung kondensiert.

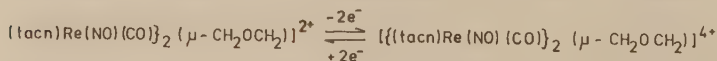
Da für die Umsetzung I_2 erforderlich ist, erklärt sich die lange Reaktionszeit für die Herstellung des Dimeren mit NaI , da das Iodid nur langsam an der Luft zum I_2 oxidiert. Dementsprechend läßt sich die Reaktionszeit bei Verwendung von I_2 anstelle von NaI um ca. 6 Tage verkürzen. Das Vorhandensein der $\text{Re-CH}_2\text{I}$ -Zwischenstufe wird dadurch bewiesen, daß der Komplex $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})\}\text{BF}_4$ in Wasser die dimere Verbindung bildet.

Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Ligan- den- und Anionenbanden die $\nu(\text{CO})$ bei 1920 cm^{-1} und die $\nu(\text{NO})$ bei 1680 cm^{-1} als intensive Absorptionsbanden. Ein Vergleich mit dem Methylkomplex $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)\}\text{BF}_4$ zeigt, daß beide Schwingungsfrequenzen um jeweils 20 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben sind, was auf einen stärkeren Elektronendruck durch die Etherbrücke hinweist, wodurch die Elektronendichte am Re-Zentrum erhöht wird, die in die antibindenden π^* -Orbitale des NO- und CO-Ligan- den übergeht. Im Vergleich zum Methylkomplex fällt auf, daß die (CH) -Valenzschwingungen intensiver sind und in einem

größeren Bereich zwischen 2750 und 2990 cm^{-1} liegen. Zusätzlich findet man die $\nu(\text{CH}_2\text{OCH}_2)$ bei 1050 cm^{-1} als Absorptionsbande mittlerer Intensität.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum enthält eine Absorptionsbande bei 482 nm ($\epsilon = 89 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und unterscheidet sich von dem Spektrum des Methylkomplexes, der bei 496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) Banden zeigt.

Das cyclische Voltammogramm des Komplexes wurde in einer 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN-Lösung an der GC-Elektrode in einem Potentialbereich von 0 bis -2,0 V vs Ag/AgCl gemessen. Hier zeigt sich ein irreversibler Reduktionsübergang mit einem Maximum bei -2,15 V vs Fc⁺/Fc. Im Potentialbereich zwischen 0 und +2,0 V vs Ag/AgCl erkennt man zwei irreversible Oxidationsübergänge, bei denen es sich um Oxidationen des anionisch gebundenen Iodids handelt, da eine Messung von NaI unter den genannten Bedingungen identische Übergänge aufweist. Ferner erkennt man entsprechend dem elektrochemischen Verhalten des Methylkomplexes (s. Kapitel 2.5.1) einen Oxidations- und einen Reduktionspeak, deren Potentialdifferenz 40 mV beträgt, was auf einen Mehrelektronenschritt hinweist. Damit im Einklang steht die ermittelte Peakhalbwertsbreite $|E_p - E_{p/2}|$ von 35 mV, die mit der Peakpotentialdifferenz korreliert, was ebenfalls ein diagnostisches Kriterium für einen Mehrelektronenschritt ist. Ferner ist die Peakstromfunktion fast doppelt so groß wie die des Methylkomplexes, so daß folgende Gleichung formuliert werden kann:



In Abbildung 1 ist das cyclische Voltammogramm des Komplexes wiedergegeben. Tabelle 1 zeigt die elektrochemischen Daten und vergleicht diese mit denen des Methylkomplexes.

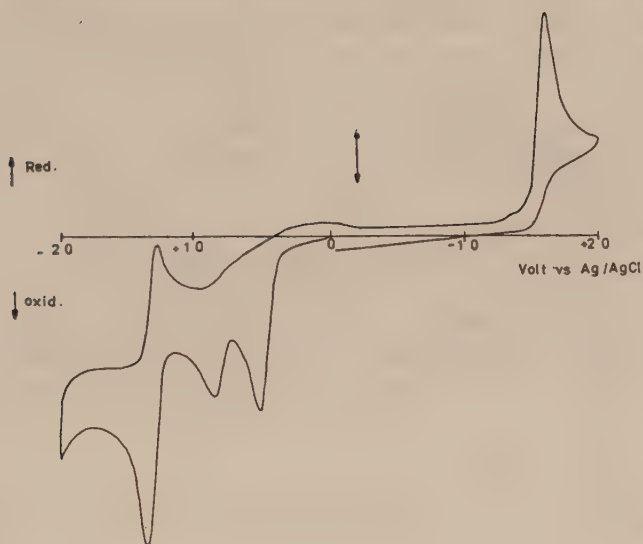


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm des dimeren Komplexes



$v = 100 \text{ mV/s}$ in $0,1 \text{ N TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$

Tabelle 1

Elektrochemische Daten der Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]\text{I}_2$ und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$

Komplex	verbrückt	monomer
E^f a)	+0,775	+0,770
ΔE_p [mV]	40	69
$ E_p - E_{p/2} $ [mV]	35	85
c.f.ox b)	109	68
I_{pr}/I_{ph}	1,08	1,12

a) E^f in [V] vs Fc^+/Fc ; $v = 50 \text{ mV/s}$; in CH_3CN

b) c.f.ox in $[\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$

Für die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]\text{I}_2$ ist eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden. [26]

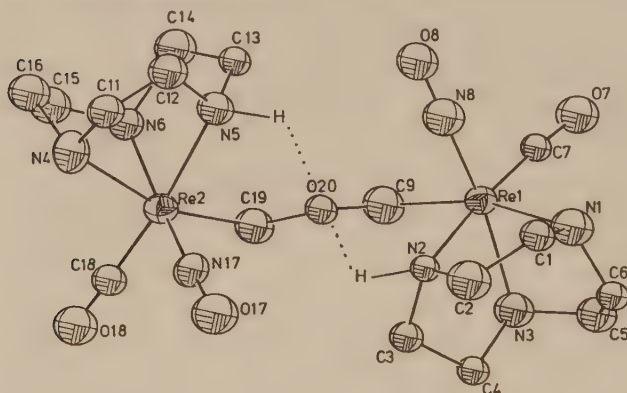


Abbildung 2

Molekulare Geometrie des Kations $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]^{2+}$

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein zweikerniges Kation mit zwei pseudooktaedrisch koordinierten Re(I)-Zentren, die durch eine dreiatomige Etherbrücke verbunden sind. Jedes Re-Atom ist von einem terminalen CO-Liganden sowie von drei Stickstoffatomen des cyclischen Triamins umgeben.

Die Abstände für Re-Ligandstickstoff sind im Mittel $d(\text{Re-N}_i) = 2,191$ Å. Die Winkel zwischen der Re1-N8-O8- bzw. der Re2-N17-O17-Einheit betragen $176,3^\circ$ bzw. $170,0^\circ$ und zeigen, daß es sich um eine lineare NO-Gruppe handelt.

Die (CO)-Bindungsabstände in der Etherbrücke sind unterschiedlich und betragen: $d(\text{C19-O20}) = 1,488$ Å und $d(\text{C9-O20}) = 1,392$ Å. Ferner handelt es sich um eine gewinkelte Brücke, bei der die Atome C19-O20-C9 einen Winkel von $112,9^\circ$ einschließen. Interessanterweise existieren in dem Kation zwei schwache intramolekulare N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils einem der beiden Triamine und dem Ethersauerstoffatom der Brücke: $d(\text{N5}\cdots\text{O20}) =$

2,98(2) Å und $d(N2 \cdots O20) = 2,95(2)$ Å.

Die beiden Re-Zentren des Dimeren besitzen die gleiche chirale Konfiguration. Wird der chirale Simplex $[(tacn)Re(NO)(CO)(CH_2OCH_2)]$ betrachtet, hat jedes Re-Atom eine S-Konfiguration [88]. Erfolgt die Nomenklatur nach Baird, so ergibt sich für die Metallzentren eine R-Konfiguration [89]. Ferner zeigen die beiden koordinierten 1,4,7-Triazacyclononanringe die gleiche Konformation, nämlich jeweils $(\lambda\lambda\lambda)$. Es wird demnach eine spontane Racemattrennung bei der Kristallisation beobachtet. Eine weitere Charakterisierung erfolgte durch die ^1H -, ^{13}C -, DEPT-, Hetero-Cosy- und Homo-Cosy-NMR-Spektren einer Lösung der Kristalle in DMSO- d_6 . Die Spektren sind nachfolgend abgebildet:

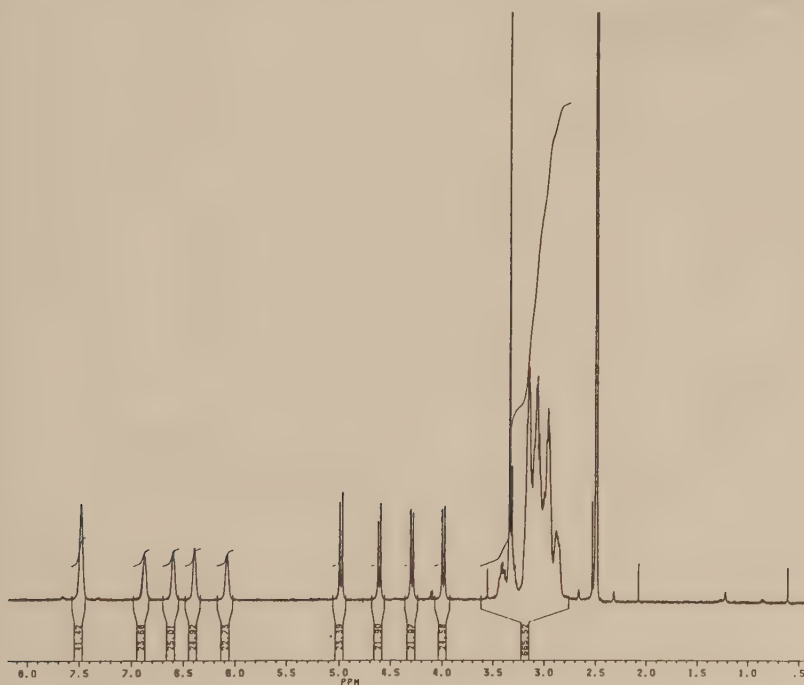


Abbildung 3

^1H -NMR-Spektrum

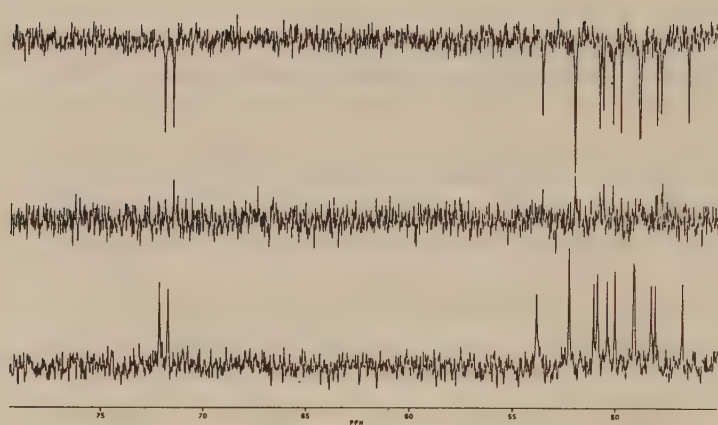


Abbildung 4

DEPT-NMR-Spektrum

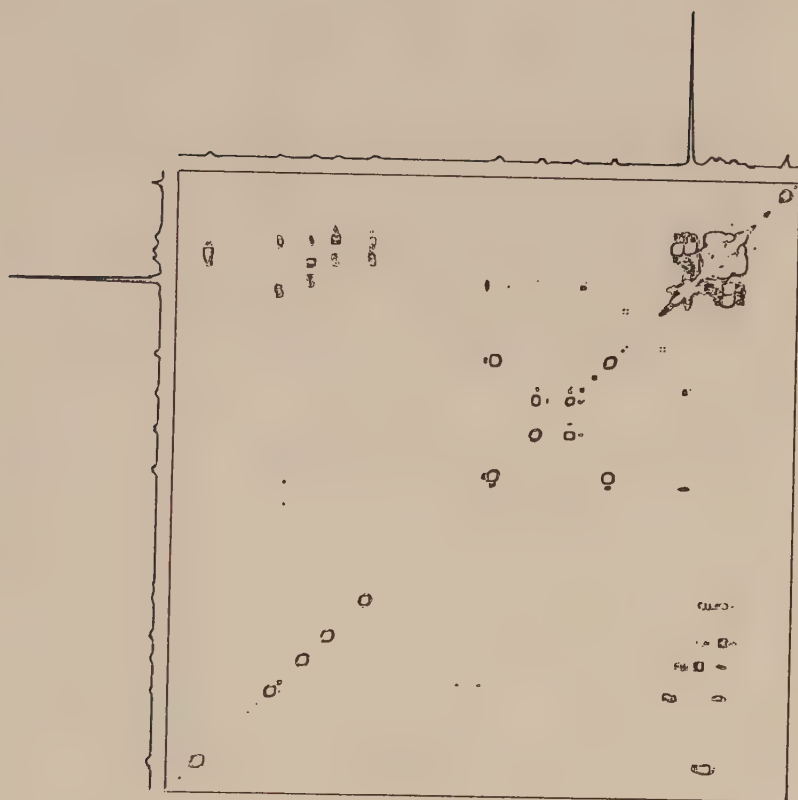


Abbildung 5

Homo-Cosy-NMR-Spektrum

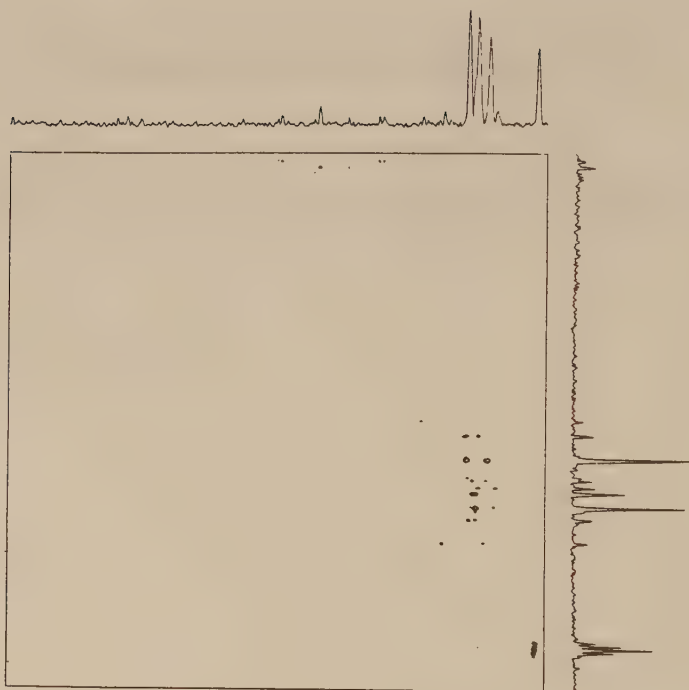


Abbildung 6

Hetero-Cosy-NMR-Spektrum

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erscheint, abgesehen von einigen Signalüberlappungen für jedes Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatom ein eigenes Signal. Dies ist erstaunlich und widerspricht den kristallographischen Ergebnissen, die ein symmetrisches Rotamer zeigen, so daß diese Signalaufspaltungen nicht beobachtet werden dürften. Anhand eines Modells läßt sich zeigen, daß auch ein unsymmetrisches Rota-

mer des Komplexes existieren kann, das durch H-Brückenbindungen zwischen $N6 \cdots O20 \cdots N2$ (bzw. $N5 \cdots O20 \cdots N3$) charakterisiert ist. Aufgrund der Signalaufspaltungen ist dieses unsymmetrische Rotamer in Lösung offenbar bevorzugt. Abbildung 7 zeigt schematisch die symmetrische und unsymmetrische Form des Moleküls. Man erkennt z. B., daß die Methylenprotonen der Etherbrücke in der symmetrischen Form auf beiden Seiten des Moleküls von den CO-Liganden umgeben sind, während in der unsymmetrischen Form auf der einen Seite ein CO- und auf der anderen Seite ein NO-Ligand die Brücke umgibt, wodurch diese Protonen nicht mehr chemisch äquivalent sind, so daß die Signale aufspalten.

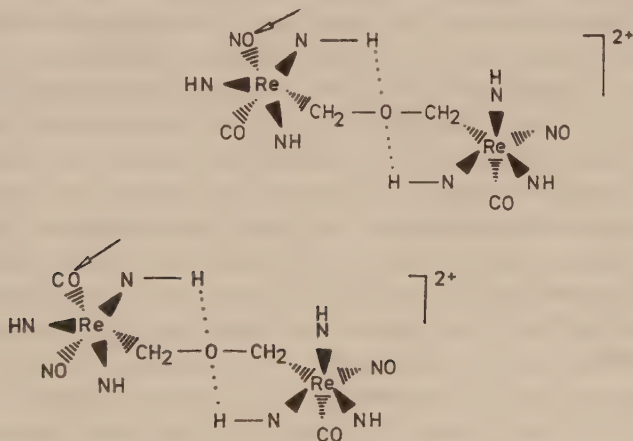


Abbildung 7

Schematische Darstellung der symmetrischen und unsymmetrischen Form von $[(tacn)Re(NO)(CO)]_2(\mu-CH_2OCH_2)]I_2$

Folgende Argumente lassen sich ferner aus den NMR-Spektren zum Strukturbeweis anführen: Die Existenz der Etherbrücke zwischen den beiden Re -Zentren zeigt sich durch vier ^1H -Signale, die mit ihren chemischen Verschiebungen von $\delta = 4,98/4,62/4,30/3,99$ im für das angegebene Fragment typischen Bereich liegen. Sie weisen alle Dublettstruktur

auf, und ihre Aufspaltung von $J = 10\text{--}11$ Hz bestätigt, daß es sich um geminale Kopplungen handelt. Das ^1H - ^1H -korrelierte ^2D -Experiment (Homo-Cosy) zeigt, daß jeweils die beiden äußeren und die beiden inneren Signale paarweise zu einer CH_2 -Gruppe gehören. Die entsprechenden ^{13}C -Signale liegen mit $\delta = 72,1$ und $71,7$ ebenfalls im erwarteten Bereich. Das DEPT-NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei den genannten Signalen um Signale von Methylengruppen handelt. Aus dem ^1H - ^{13}C -korrelierten ^2D -NMR-Spektrum (Hetero-Cosy) ergibt sich, daß die beiden äußeren Protonensignale und das Kohlenstoffsignal bei $\delta = 72,1$ zu Atomen der gleichen Methylengruppe gehören. Entsprechendes gilt für die andere Methylengruppe. Damit scheidet jede andere Interpretationsmöglichkeit für diese ^1H - und ^{13}C -Signale aus.

Bei $\delta = 6,08/6,39/6,62/6,87/7,48$ findet man Protonensignale, die die Form verbreiteter Singulets aufweisen: das bei höchster Resonanzfrequenz ($\delta = 7,48$) repräsentiert zwei Wasserstoffatome. Diese Signale gehören zu den sechs NH-Wasserstoffen, wie die Existenz von Korrelationssignalen mit den Signalen aus den CH_2 -Gruppen der Triazacyclononanringe im Homo-Cosy-Spektrum beweist. Ferner lassen sich diese Wasserstoffe mit D_2O austauschen. Allerdings verläuft dieser Austausch für die beiden Atome, deren Signal bei $\delta = 7,48$ liegen, wesentlich langsamer als für die vier anderen, so daß man daraus den Schluß ziehen kann, daß dies die beiden NH-Wasserstoffatome sind, die zum Sauerstoffatom der Etherbrücke eine Wasserstoffbrücke ausbilden. Dafür spricht auch ihre gegenüber den anderen NH-Signalen deutlich größere chemische Verschiebung. Die Signale der Wasserstoffe aus den Methylengruppen der Triazacyclononanringe liegen wie bei dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ zwischen $\delta = 2,8$ und $3,5$ und die der entsprechenden Kohlenstoffe zwischen $\delta = 46,7$ und $53,8$ (s. Kapitel 2.5.1). Die NMR-spektroskopischen Daten belegen also eindeutig die Existenz der Etherbrücke.

2.5.6 Der Methylkomplex als Ausgangsverbindung für weitere Re(I)- und Re(II)-Verbindungen

Wie schon im Kapitel 2.5.1 erwähnt, lassen sich aus dem Methylkomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ durch gezielte Oxidation einige Re(II)-Verbindungen darstellen. Es gibt nur sehr wenige charakterisierte Re(II)-Komplexe, die meistens über PR_3 - oder AsR_3 -Liganden verfügen und oktaedrisch koordiniert sind. Ein Beispiel ist der Komplex $[\text{ReX}_2\text{QAS}]$ mit einem vierzähligen AsR_3 -Liganden ^[97]. Kürzlich wurde $[\text{Re}(\text{bipy})_3](\text{ReO}_4)_2$ mit drei zweizähligen Stickstoffliganden hergestellt ^[98]. Re(II)-Komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden sind nicht beschrieben. Im folgenden werden die Re(II)-Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$ sowie die daraus hergestellten Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$ und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]$ beschrieben.

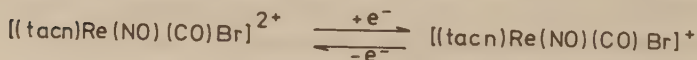
Wird der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ in CF_3COOH mit einem zehnfachen Überschuß Br_2 24 Stunden lang gerührt, kann die hellgrüne Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ isoliert werden. Der Komplex ist in Wasser und Methanol löslich. Das IR-Spektrum zeigt neben den Ligandenbanden zwei intensive Absorptionsbanden bei 1980 cm^{-1} und 1740 cm^{-1} , wobei die erste der (CO)- und die zweite der (NO)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}$ (siehe Kapitel 2.5.3.1) zeigt, daß in der Re(II)-Verbindung die (NO)- und (CO)-Valenzschwingungen jeweils um 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben sind, was deutlich auf die Oxidation des Re-Zentrums und damit auf eine Verminderung der Rückbindung hinweist.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum enthält zwei Absorptionsbanden bei 660 nm ($\epsilon = 42\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 403 nm ($\epsilon = 1079\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und ein Schulter bei 720 nm . UV/VIS-Spektren von Re(II)-Verbindungen mit Nitrosylliganden sind bisher nicht beschrieben; es sind lediglich einige

Spektren von Carbonyl- und Cyano-Komplexen in der Literatur zu finden ^[99-101]. Das Festkörper-Reflexionsspektrum enthält 2 Maxima bei 656 nm und 400 nm.

Die hergestellte Re(II)-Verbindung hat als d⁵-low-spin-System ein magnetisches Moment von 1,53 B. M. (293 K). Dieser durch Spin-Bahn-Kopplung erniedrigte Wert entspricht dem Wert für ein ungepaartes Elektron. Die in der Literatur beschriebenen magnetischen Momente für Re(II)-Verbindungen liegen zwischen 1,2 und 1,7 B. M. ^[97,102].

Um Aussagen über das Redoxverhalten des Komplexes zu machen, wurde das cyclische Voltammogramm in 0,1 N TBAPF₆/CH₃OH-Lösung an der GC-Elektrode aufgenommen. Im Potentialbereich zwischen +0,8 und -0,8 V vs Ag/AgCl zeigt der Re(II)-Komplex einen reversiblen Elektronentransfer bei einem formalen Redoxpotential von E^f = -0,62 V vs Fc⁺/Fc. Aus den diagnostischen Kriterien, deren Werte in Tabelle 1 zusammengestellt sind, geht hervor, daß es sich bei dem beobachteten Transfer um einen reversiblen Einelektronenübergang handelt. Naßchemisch konnte der Komplex nicht mit Zinkamalgam in Methanol reduziert werden. Elektrochemisch erweist sich der Übergang Re(II/I) als reversibel, so daß folgende Gleichung aufgestellt werden kann:



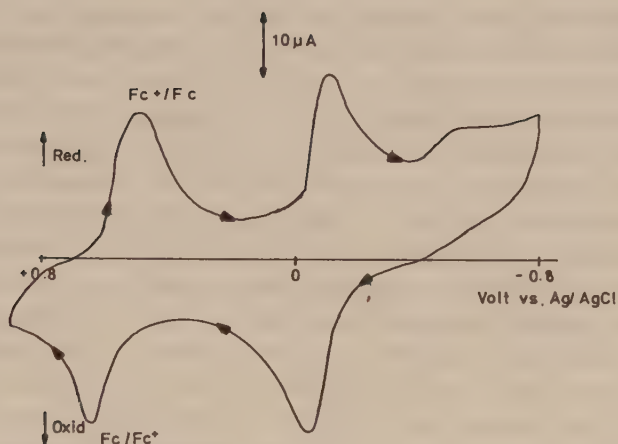


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ in CH_3OH ; $v = 50 \text{ mV/s}$

Tabelle 1

Elektrochemische Daten des Paares $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]^{2+/+}$

Redoxpaar	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]^{2+/+}$
E^f [V] ^{a)}	-0,62
ΔE_p [mV]	70
c.f.OX ^{b)}	57
I_{pr}/I_{ph}	1,0
^{a)} in [V] vs Fc^+/Fc ; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 50 \text{ mV/s}$	
^{b)} in $[\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$	

Ausgehend von der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ erhält man durch Reduktion mit einem hundertfachen Überschuß NaBH_4 in H_2O die violette, diamagnetische Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$, die weder in H_2O noch in organischen Lösungsmitteln wie Methanol, THF, DMF oder CH_3CN löslich ist. Die Elementaranalysen bestätigten die angegebene Summenformel und weisen auf das Vorhandensein einer koor-

dinierten Methylgruppe, also auf einen formal negativ geladenen Liganden hin. Im IR-Spektrum liegt die (NO)-Valenzschwingung bei 1600 cm^{-1} . Da der CO-Ligand gegen ein Methylanion ausgetauscht wurde, fließt die Elektronendichte vom Metallzentrum verstärkt in die antibindenden π^* -Orbitale des Nitrosylliganden, was eine drastische Verschiebung der Schwingungsfrequenz zu tieferen Wellenzahlen bewirkt. Da die Verbindung unlöslich ist, konnte nur ein Festkörperreflexionsspektrum aufgenommen werden, das zwei Maxima bei 364 nm und 546 nm aufweist. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes konnten bis heute keine NMR-Spektren vermessen werden, um die Existenz der Methylgruppe eindeutig zu beweisen. Es kann aber davon ausgegangen werden, daß analog der Darstellung des Methylkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ eine Hydridreduktion des koordinierten CO-Liganden zur Methylgruppe unter gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums stattgefunden hat.

Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$ wurde mit Brom in CHCl_3 zur hellgrünen Re(II)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$ oxidiert. Eine Oxidation des Methylkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ mit einem hundertfachen Überschuß Brom in CF_3COOH lieferte ebenfalls den Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$. Die luftstabile Verbindung ist löslich in H_2O und Methanol, zersetzt sich aber nach einiger Zeit in diesen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum enthält neben den Ligandenbanden die intensive (NO)-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} . Ein Vergleich mit der $\nu(\text{NO})$ im Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$ beweist, daß eine Oxidation des Re-Zentrums stattgefunden hat. Das in Methanol aufgenommene UV/VIS-Spektrum enthält zwei Absorptionsbanden bei 648 nm ($\epsilon = 44\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 401 nm ($\epsilon = 1120\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und eine Schulter bei 702 nm. Lage der Absorptionsbanden und Größe der Extinktionskoeffizienten sind vergleichbar mit den Daten für die oben beschriebene Re(II)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$. Das Festkörper-Reflexionsspektrum zeigt ebenfalls zwei Maxima bei 647 nm und 397 nm. Die Verbindung besitzt bei

293 K ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,70$ B.M., was dem spin only-Wert für ein ungepaartes Elektron entspricht.

Das cyclische Voltammogramm des Komplexes wurde in 0,1 N TBAPF₆/CH₃OH-Lösung an der GC-Elektrode aufgenommen. Im Potentialbereich von +0,8 bis -0,8 V vs Ag/AgCl zeigt sich ein reversibler Elektronentransfer. Das formale Redoxpotential beträgt $E^f = -0,80$ V vs Fc⁺/Fc. Die diagnostischen Kriterien sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den Werten geht hervor, daß es sich um einen reversiblen Einelektronenübergang handelt, was folgende Gleichung verdeutlicht:

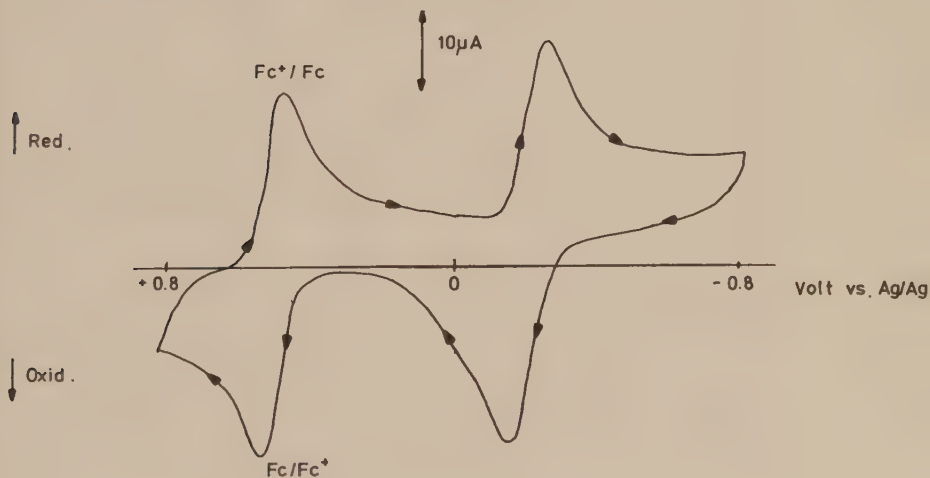
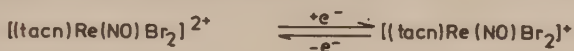


Abbildung 2

Cyclisches Voltammogramm von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$ in CH_3OH
($v = 50$ mV/s)

Tabelle 2

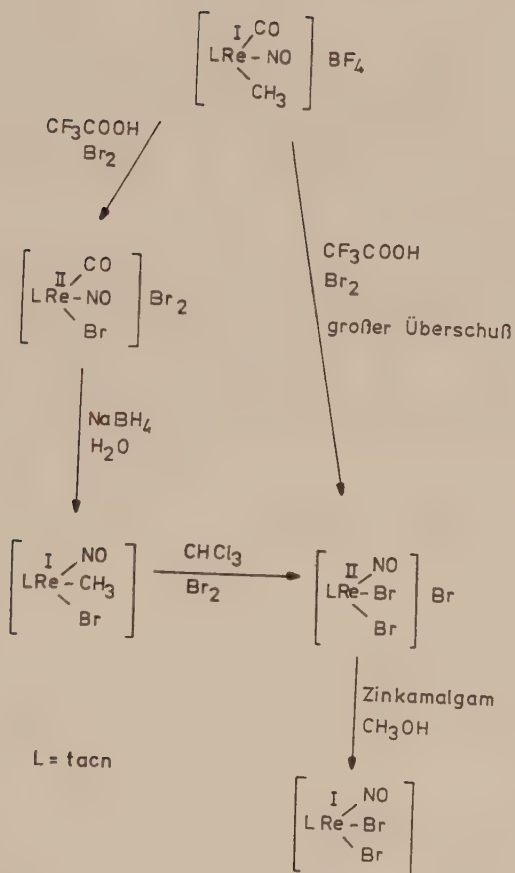
Elektrochemische Daten des Paares $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]^{2+/+}$

Redoxpaar	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]^{2+/+}$
E^f [V] ^{a)}	-0,80
ΔE_p [mV]	80
c.f.ox ^{b)}	74
I_{pb}/I_{pf}	1,0
^{a)} in [V] vs Fc^+/Fc ; $T = 25^\circ\text{C}$; $v = 50$ mV/s	
^{b)} in $[\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{g}^{1/2} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{L}]$	

Naßchemisch kann die $\text{Re}(\text{II})$ -Verbindung mit Zinkamalgam in Methanol in den dunkelgrünen, diamagnetischen Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]$ überführt werden. Der in der oben aufgeführten Gleichung dargestellte Übergang $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]^{2+/+}$ erweist sich also naßchemisch und elektrochemisch als reversibel.

Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]$ wurde isoliert und analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Das IR-Spektrum zeigt neben den Ligandenbanden die intensive (NO) -Valenzschwingung bei 1600 cm^{-1} , die also im Vergleich zur analogen $\text{Re}(\text{II})$ -Verbindung um 140 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum weist zwei Absorptionsbanden bei 528 nm ($\epsilon = 204\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 396 nm ($\epsilon = 517\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) auf, was in Einklang mit den im Festkörper-Reflexionsspektrum gefundenen Maxima bei 525 nm und 395 nm steht. Das nachfolgende Schema soll abschließend die durchgeführten Reaktionen verdeutlichen.



2.5.7 Die Reaktionen des Methylkomplexes - eine zusammenfassende Betrachtung

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, daß der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ als Ausgangsverbindung für Re(I) - und Re(II) -Verbindungen geeignet ist. Die chemischen Reaktionen erfolgen an der koordinierten Methylgruppe, wobei die $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]$ -Einheit in den meisten Fällen erhalten bleibt.

Der Komplex setzt sich in Gegenwart von Protonen und eines geeigneten Nucleophils unter Substitution der Methylgruppe um. Die Produkte $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = 1. \text{F, Cl, Br, I} / 2. \text{CF}_3\text{COO, PF}_6$) wurden isoliert. Die kinetischen Untersuchungen der Substitutionsreaktionen zeigen eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionen-, Komplex- und Nucleophilkonzentration, so daß Geschwindigkeitskonstanten 3. Ordnung ermittelt wurden. Es wird ein Mechanismus angenommen, bei dem eine 16-Elektronen-Spezies durch säurekatalysierte Lösung einer Re-Amin-Bindung entsteht. Bindung des Nucleophils X^- und gleichzeitige Lösung von CH_3^- , das sofort protoniert wird, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, gefolgt von schneller Rückbindung der Re-Amin-Bindung .

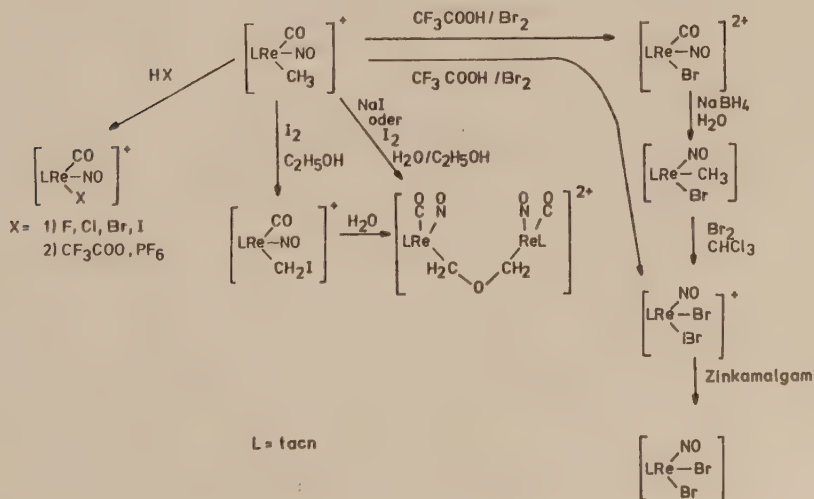
Bei der Umsetzung des Methylkomplexes mit I_2 erfolgt eine Halogenierung der Methylgruppe, wobei der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ mit einem Jodomethylliganden entsteht. Dieser Komplex hydrolysiert in wäßriger Lösung zu der dimeren Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\text{I}_2$ mit einer Etherbrücke. Der Komplex entsteht auch bei der Umsetzung des Methylkomplexes mit NaI bzw. I_2 in wäßriger Lösung. Die NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Daten belegen das Vorhandensein von intramolekularen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils einem der beiden cyclischen Triamine und dem Ethersauerstoffatom

der Brücke, die sowohl im Kristall als auch in Lösung bestehen.

Ferner wurde gezeigt, daß der Methylkomplex in CF_3COOH -/ Br_2 -Lösung unter Substitution der Methylgruppe und gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums in die Re(II) -Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ übergeht. Unter extremen Reaktionsbedingungen erfolgt neben der Oxidation eine Substitution der CH_3 - und CO -Gruppe, so daß die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$ entsteht, die mit Zinkamalgaum zum analogen Re(I) -Komplex reduziert werden kann.

Zu dem Zeitpunkt, als diese Arbeit geschrieben wurde, gelang durch die Hydridreduktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NaBH_4 in Methanol die Isolierung der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{COH})]\text{BF}_4$ mit einem Formylligan den. Dieser reaktive Komplex ist für die zukünftige Forschung sicherlich eine ebenso dankbare Ausgangsverbindung wie der Methylkomplex.

Das nachfolgende Schema faßt die Reaktionswege des Methylkomplexes zusammen.

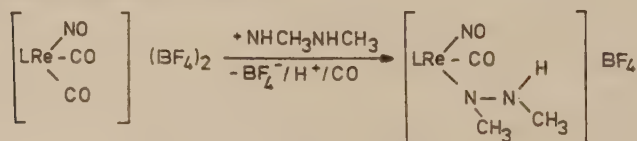


2.6 Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_3\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$ mit einem N,N' -Dimethylhydrazido(1-)-Liganden

Es ist eine recht große Anzahl von Komplexen bekannt, die Liganden mit N-N-Bindungen enthalten. In der Rheniumchemie sind u. a. Verbindungen mit den Liganden Distickstoff ($-\text{N}_2$), Diazenido ($-\text{N}_2\text{R}$), 1,2-Diazen (RNNR) und den Hydrazido-Derivaten ($-\text{NHNRR}_2$, $-\text{NNRR}_2$) beschrieben [103-109].

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_3\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$ mit einem N,N' -Dimethylhydrazido(1-)-Liganden. Vergleichbare Organohydrazido(1-)-Komplexe wie z. B. $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NHNRR}')]\text{BF}_4$ werden durch Protonierung des entsprechenden Organohydrazido(2-)-Liganden ($-\text{NNRR}'$) oder durch Umsetzung von LiR mit Aryldiazinkomplexen ($-\text{NHNRR}$) hergestellt [105].

Ausgehend von der Verbindung $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2\}(\text{BF}_4)_2$ wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_3\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$ in guten Ausbeuten durch Umsetzung mit $\text{NHCH}_3\text{NHCH}_3$ synthetisiert. Das N,N' -Dimethylhydrazin ist als Dihydrochlorid erhältlich und muß vor Gebrauch mit KOH in Methanol freigesetzt werden. Wird die Ausgangsverbindung mit $\text{NHCH}_3\text{NHCH}_3$ in Methanol unter Argon im Rückfluß erhitzt, entsteht nach einiger Zeit eine rote Lösung, aus der das ebenfalls rote Produkt isoliert wird.



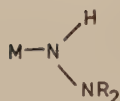
$\text{L} = \text{tacn}$

Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Liganden- und Anionenbanden zwei intensive Absorptionsbanden bei 1950 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} . Die erste Valenzschwingung ist der $\nu(\text{CO})$ und die zweite der $\nu(\text{NO})$ zuzuordnen. Die (CH) -Valenzschwingungen liegen in einem Bereich von $2700 -$

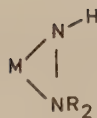
2820 cm^{-1} . Ferner enthält das Spektrum eine Schwingung mittlerer Intensität bei 970 cm^{-1} , die der (NN)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann [110]. Die (NH)-Valenzschwingung des Hydrazido(1-)-Liganden befindet sich bei 3250 cm^{-1} . Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden bei 375 nm ($\epsilon = 58 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 487 nm ($\epsilon = 48 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Damit in Einklang steht das Festkörperreflexionsspektrum, das zwei Maxima bei 368 nm und 483 nm aufweist.

Das ^1H -NMR-Spektrum mußte in D_2O gemessen werden, da der Komplex in organischen Lösungsmitteln wie CH_3CN , DMF, DMSO nicht löslich ist. Die aciden NH-Protonen des cyclischen Triamins und des Hydrazidoliganden tauschen gegen Deuteriumionen aus, so daß die entsprechenden Signale nicht im NMR-Spektrum erscheinen. Die Resonanzsignale der Methylprotonen des cyclischen Liganden ergeben ein Multiplett mit einer chemischen Verschiebung bei $\delta = 2,93 - 3,70$. Aus dieser Signalgruppe ragen zwei eng nebeneinander liegende Singulets für die Protonen der beiden Methylgruppen heraus ($\delta = 3,18$ und $3,20$). Die Auswertung der Integration des Multipletts ist in einem gespreizten Spektrum möglich und zeigt, daß die beiden Singulets sechs Protonen und somit zwei CH_3 -Gruppen entsprechen.

Das cyclische Voltammogramm des Komplexes wurde in 0,1 N $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ an der GC-Elektrode im Potentialbereich von -1,4 bis +1,4 V vs Ag/AgCl gemessen. Es zeigt sich ein irreversibler Oxidationspeak mit einem Maximum bei +1,34 V vs NHE. Hinsichtlich der Struktur soll mit den in der Literatur beschriebenen Hydrazido(1-)-Liganden verglichen werden. Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß die Liganden sowohl η^1 (end on)-, als auch η^2 (side on)-Koordination eingehen.

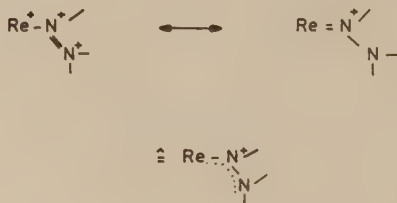


η^1 (end on)



η^2 (side on)

In $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{NH}_2\text{NPh})]\text{BF}_4$ wurde eine η^2 -Koordination nachgewiesen [104,111]. In dem sechsfach koordinierten Komplex $[\text{ReCl}_2(\text{NNHCOPh})(\text{NNHCOPh})(\text{PPh}_3)_2]$ liegt eine η^1 -Koordination vor [106], was wohl auch für den oktaedrischen Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_3\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$ gilt, da gerade Re(I)-Verbindungen eine oktaedrische Koordination bevorzugen und durch eine η^2 -Koordination des Hydrazidoliganden die Koordinationszahl 7 und gleichzeitig eine 20-Elektronen-Spezies vorliegen würde. Die Daten der Kristallstrukturanalysen zeigen (Re-N-N)-Bindungsabstände, die zwischen denen von Einfach- und Doppelbindungen liegen, so daß folgende mesomere Formen der end-on-kordinierten Hydrazidoliganden angenommen werden [105,107,110]:



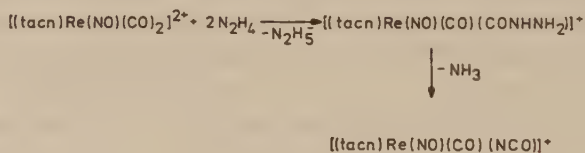
2.7 Der Isocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$

2.7.1 Synthese und Charakterisierung

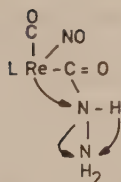
Komplexe mit Cyanatoliganden sind für die Nichtmetalle der 3. bis 5. Hauptgruppe und für die Übergangsmetalle beschrieben [112-114]. Der ambidentate NCO-Ligand kann entweder über N oder O an das Zentralatom koordinieren und N-Cyanato- bzw. O-Cyanatokomplexe ausbilden. Dabei dominiert der N-Cyanato-Koordinationstyp sowohl bei Verbindungen der Hauptgruppenelemente als auch bei Komplexen der Nebengruppenelemente [114-116]. Eine O-Cyanato-Koordination liegt bei Komplexen mit harten Lewis-Säuren vor, was für Ti(IV)-, Zr(IV)-, Hf(IV)-, Mo(III)-, Re(IV)- und Re(V)-Verbindungen beschrieben ist [117,118]. Die unbeständigen Verbindungen $[\text{Re}(\text{OCN})_6]^{2-}$ und $[\text{Re}(\text{OCN})_6]^-$ verfügen über O-Cyanatoliganden [118]. Alle anderen beschriebenen Rheniumkomplexe mit NCO-Liganden sind über den Stickstoff koordiniert, was auch für die Verbindungen $[\text{LRe}(\text{CO})(\text{N}_2\text{Ar})(\text{NCO})]$ ($\text{L} = \text{Cp}, \text{Me}_5\text{Cp}$) und $[\text{Re}(\text{NCO})(\text{CO})_3(\text{phen})]$ zutrifft [119-122].

Ausgehend von dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ wurde mit verschiedenen Nucleophilen der stabile Isocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ hergestellt. Interessanterweise liefert die Umsetzung der Ausgangsverbindung mit Hydroxylamin, Hydrazinhydrat, Monomethylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin und Natriumazid in allen Fällen den genannten Isocyanatokomplex. Reaktionen von Carbonylmetallkomplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Re}$) mit den genannten Nucleophilen ergeben ebenfalls Isocyanatokomplexe als stabile Endprodukte [121-126]. Der nucleophile Angriff der Reagenzien an dem positiven Kohlenstoff eines CO-Liganden wird dabei durch die Isolierung der Carbazoyl-Zwischenstufe $(-\text{CONHNR}_2)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) bzw. durch deren IR-spektroskopische Charakterisierung belegt [123,124,127-129].

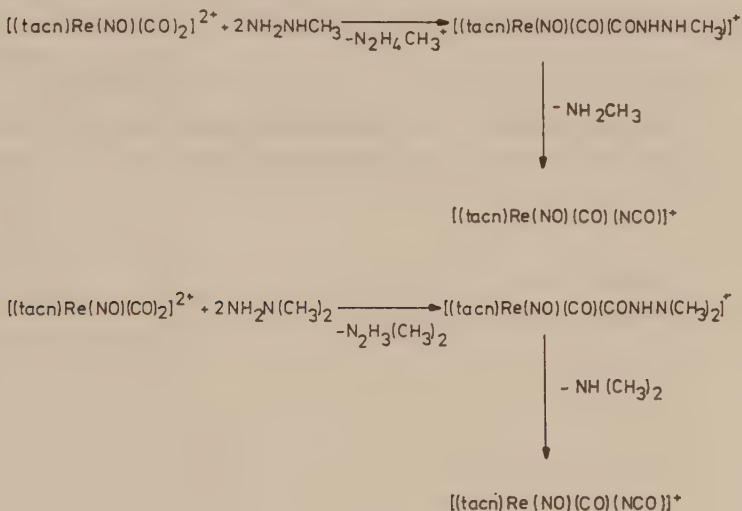
Zur Herstellung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurde die Ausgangsverbindung in sauerstofffreiem Methanol suspendiert und mit dem entsprechenden Nucleophil versetzt. Es entstand eine rote Lösung, aus der das ebenfalls rote Produkt als BF_4^- -Salz isoliert wurde. Während der Reaktion des Ausgangskomplexes mit Hydrazinhydrat wurde ein IR-Spektrum der Lösung aufgenommen. Es zeigt bei 1625 cm^{-1} die $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung. Intensität und Lage dieser Acylschwingung sind vergleichbar mit den Angaben für andere beschriebene Komplexe und beweisen das Vorhandensein der Carbazoylzwischenstufe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CONHNH}_2)]^+$ ^[128]. Das während der Reaktion entstehende gasförmige NH_3 wurde durch Überleiten in Nessler's Reagenz nachgewiesen, so daß folgende Reaktionsgleichung formuliert werden kann:



Für die Reaktion von Carbonylmetallkomplexen mit Hydrazin-derivaten werden folgende Schritte angenommen ^[124]: Zunächst findet ein nucleophiler Angriff des N_2H_4 am CO-Kohlenstoffatom statt unter Ausbildung der Carbazoylzwischenstufe, wobei das Hydrazinmolekül ein Proton verliert, das sich an ein zweites Hydrazinmolekül unter Ausbildung eines NH_2NH_3^+ -Kations anlagert. Das freigesetzte NH_3 beweist die Wanderung eines Protons von der $-\text{NH}-$ zur $-\text{NH}_2$ -Gruppe und die Spaltung der N-N-Bindung. Es folgt die Wanderung des Re vom Kohlenstoff zum verbleibenden Stickstoff:

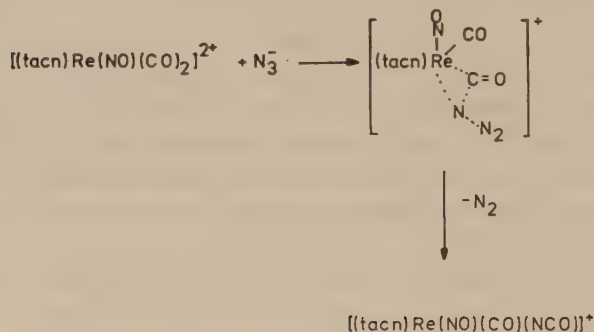


Für die Darstellungen des Isocyanatokomplexes mit den Reagenzien NH_2NHCH_3 und $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, bei denen sich ebenfalls ein H am α -Stickstoff befindet, können demnach analoge Reaktionsgleichungen aufgestellt werden.

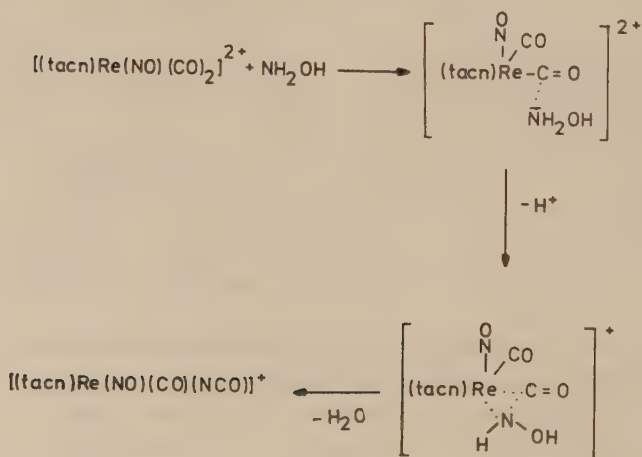


Bei der Umsetzung von Carbonylmetallkomplexen mit NaN_3 wird ebenfalls ein nucleophiler Angriff des Azid-Ions an einem CO-Kohlenstoffatom angenommen, gefolgt von der Abspaltung von N_2 und der Umlagerung zum stabilen Isocyanatokomplex [125,130-132]. Diese Reaktionen verlaufen analog dem Säureazidabbau nach Curtius. Beim thermischen Abbau von Carbonsäureaziden nach Curtius ist die gleichzeitige Bindungsbildung von α -N-Atomen zum Rest R und die Abspaltung von N_2 gesichert. [133]. Die N_2 -Abspaltung und

Umlagerung zur Isocyanatogruppe in einem gemeinsamen Reaktionsschritt wird auch in der Komplexchemie postuliert [123] ,



Für die Reaktion von Carbonylmittelkomplexen mit NH_2OH wird folgender Mechanismus angenommen [126] :



Die Zwischenstufe, die als Hydroxamsäure R-CONHOH aufgefaßt werden kann, stabilisiert sich unter Wasserabspaltung

zum NCO-Komplex. Dies entspricht der Umlagerung beim Lossen-Abbau von Hydroxamsäuren.

Die Herstellung des Isocyanatokomplexes $[(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF_4$ mit NaN_3 erweist sich als die beste Methode und erlaubt eine Isolierung des Reaktionsproduktes in analysenreiner Form. Die Darstellung mit Hydrazinhydrat ist nur zufriedenstellend, wenn eine frische 99%-ige Hydrazinhydratlösung verwendet wird.

Der Isocyanatokomplex ist eine beständige Substanz, die an der Luft aufbewahrt werden kann. Der Komplex ist in H_2O und polaren organischen Lösungsmitteln wie CH_3OH und CH_3CN löslich und wurde aus diesen Solventien umkristallisiert.

Obwohl es sich um eine ionische Verbindung handelt, konnte ein Massenspektrum aufgenommen werden. Es erlaubt eine einfache Interpretation des Fragmentierungsschemas der Verbindung. Die wichtigsten Angaben sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Fragmentionen des Komplexes $[(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF_4$ im Massenspektrum

Fragmention	m/e
$[(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]^{+•}$	416
$[(tacn)Re(NO)(CO)]^{+•}$	371
$[Re(NO)(CO)]^{+•}$	244
$[Re]^{+•}$	183, 185

Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Liganden- und Anionenbanden zwei intensive Valenzschwingungen bei 1950 und 1700 cm^{-1} , wobei die erste der $\nu(CO)$ und die zweite der $\nu(NO)$ zugeordnet werden kann. Die für den NCO-Liganden charakteristischen Schwingungen befinden sich bei 2220, 1340 und 590 cm^{-1} . Das Cyanat-Ion weist wie die anderen dreiatomigen linearen Pseudohalogenide vier Schwingungsfreiheitsgrade auf, die jeweils drei IR-aktive Grundfre-

quenzen $\nu_1(A)$, $\nu_2(E)$ und $\nu_3(A)$ ergeben ^[113] . Diese Frequenzen werden $\nu(CN)$ bzw. $\nu_{as}(NCO)$ ($= \nu_1$), $\delta(NCO)$ und $\nu(CO)$ bzw. $\nu_s(NCO)$ ($= \nu_3$) zugeordnet. Da die Valenzschwingungen überwiegend die CN- bzw. CO-Bindungen berühren, werden ν_1 und ν_3 als $\nu(CN)$ und $\nu(CO)$ bezeichnet ^[113,115,116] . Für die Schwingungsfrequenzen des Isocyanatokomplexes kann folgende Zuordnung getroffen werden:

$\nu(CN)$	2220 s	[cm ⁻¹]
$\nu(CO)$	1340 m	[cm ⁻¹]
$\delta(NCO)$	590 w	[cm ⁻¹]

Die Lage der $\nu(CO)$ beweist, daß es sich um einen Cyanatokomplex mit Re-NCO-Bindung handelt, da die entsprechenden Schwingungen in O-Cyanatokomplexen in einem Bereich von 1070 bis 1300 cm⁻¹ liegen, während sich die (CN)-Frequenzen ähnlich wie im N-Cyanatobindungstyp in einem Bereich von 2200 bis 2240 cm⁻¹ befinden ^[115,116] .

Das in H₂O vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden bei 495 nm ($\epsilon = 106 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und 378 nm ($\epsilon = 98 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Das Festkörper-Reflexionsspektrum weist ebenfalls zwei Maxima auf bei 492 und 382 nm.

Das in CD₃OD vermessene ¹H-NMR-Spektrum enthält ein Multiplett bei $\delta = 3,00\text{--}3,80$ für die Signale der Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins. Die drei Resonanzsignale für die NH-Protonen des Liganden befinden sich bei $\delta = 6,41 / 6,92 / 7,65$. Das ¹³C-NMR-Spektrum wurde in D₂O gemessen und zeigt drei Signalgruppen, die folgendermaßen zugeordnet werden können:

$\delta = 47,05\text{--}51,98$	(6 s / -CH ₂ CH ₂ -)
$\delta = 131,70$	(s / -NCO)
$\delta = 205,97$	(s / -CO)

Die cyclischen Voltammogramme wurden in organischem und wäßrigem Medium an der GC-Elektrode gemessen. In 0,1 N LiClO₄/H₂O-Lösung verhält sich der Komplex in einem Potentialbereich von +1,4 bis -1,4 V vs Ag/AgCl elektrochemisch inert. In 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN-Lösung zeigen sich in einem Potentialbereich von +2,0 bis -2,0 V vs Ag/AgCl zwei irre-

versible Übergänge mit Maxima bei -1,835 V vs Fc^+/Fc und +0,965 V vs Fc^+/Fc .

Wird die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit einem hundertfachen Überschuß $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CH_3OH im Rückfluß erhitzt, entsteht der rotbraune, diamagnetische Diisocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{NCO})_2]$. Die Verbindung ist sehr instabil und kann auch unter Argon nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Ligandenbanden die intensive (NO)-Valenzschwingung bei 1620 cm^{-1} , die im Vergleich zu der des Isocyanatokomplexes um 80 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Da die beiden NCO-Liganden σ -Donatoren sind, werden die antibindenden π^* -Orbitale des NO-Liganden verstärkt zur Rückbindung herangezogen, was ein Absinken der (NO)-Schwingungsfrequenz bewirkt. Die Banden für die Isocyanatoliganden können folgendermaßen zugeordnet werden:

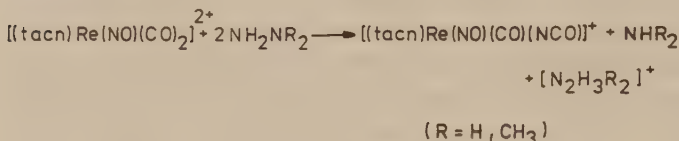
$\nu(\text{CN}) =$	2200 s/2220 s	$[\text{cm}^{-1}]$ (aufgespalten)
$\nu(\text{CO}) =$	1320 m	$[\text{cm}^{-1}]$
$\delta(\text{NCO}) =$	600 m	

Da sich der Komplex auch in Lösung sofort zersetzt, konnte nur ein Festkörper-Reflexionsspektrum aufgenommen werden. Dies zeigt ein Maximum bei 550 nm. Aufgrund der großen Instabilität sind mit dem Diisocyanatokomplex bisher keine weiteren chemischen Reaktionen durchgeführt worden.

Dagegen erwies sich die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})-(\text{NCO})]\text{BF}_4$ als ergiebige Ausgangsverbindung für weitere Re-Komplexe, die in den nächsten Kapiteln beschrieben werden. Zunächst wurde allerdings die Kinetik der Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit einigen Nucleophilen zum Isocyanatokomplex untersucht.

2.7.2 Kinetische Messungen

Die Kinetik der Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2]-(\text{BF}_4)_2$ mit den Nucleophilen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 , $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NaN_3 zum Isocyanatokomplex wurde spektralphotometrisch verfolgt. Für die Umsetzung mit den Hydrazinderivaten und mit NaN_3 können folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:



Wie bereits in Kapitel 2.7.1 erwähnt, wurde während der Reaktion des Ausgangskomplexes mit Hydrazinhydrat ein IR-Spektrum aufgenommen. Anhand der Acylschwingung bei 1625 cm^{-1} konnte die Carbazoylzwischenstufe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CONHNH}_2)]^+$ identifiziert werden. Ferner gelang es bei dieser Reaktion, NH_3 als Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Die Reaktionen von Carbonylmetallkomplexen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{W}$) mit den genannten Nucleophilen, die die entsprechenden Isocyanatokomplexe als stabile Endprodukte liefern, sind IR-spektroskopisch verfolgt worden. Auch in diesen Fällen konnte die Carbazoylzwischenstufe identifiziert werden [127,133]. Durch Beobachtung der Intensitätszunahme der $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ wurde ermittelt, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen gemäß folgender Reihe zunimmt:



Die Reaktionen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit den genannten Nucleophilen wurden zunächst durch Scanspektren verfolgt. Die Ausgangsverbindung (Komplekonzentration = $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) wurde in Methanol suspendiert und mit $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ des jeweiligen Nucleophils versetzt. Nach kräfti-

gem Schütteln konnte die Lösung bei Raumtemperatur vermessen werden. Alle 2 min wurde ein neues Scan-Spektrum aufgenommen. Exemplarisch zeigt Abbildung 1 das ermittelte Scan-Spektrum für die Reaktion der Ausgangsverbindung mit Hydrazinhydrat.

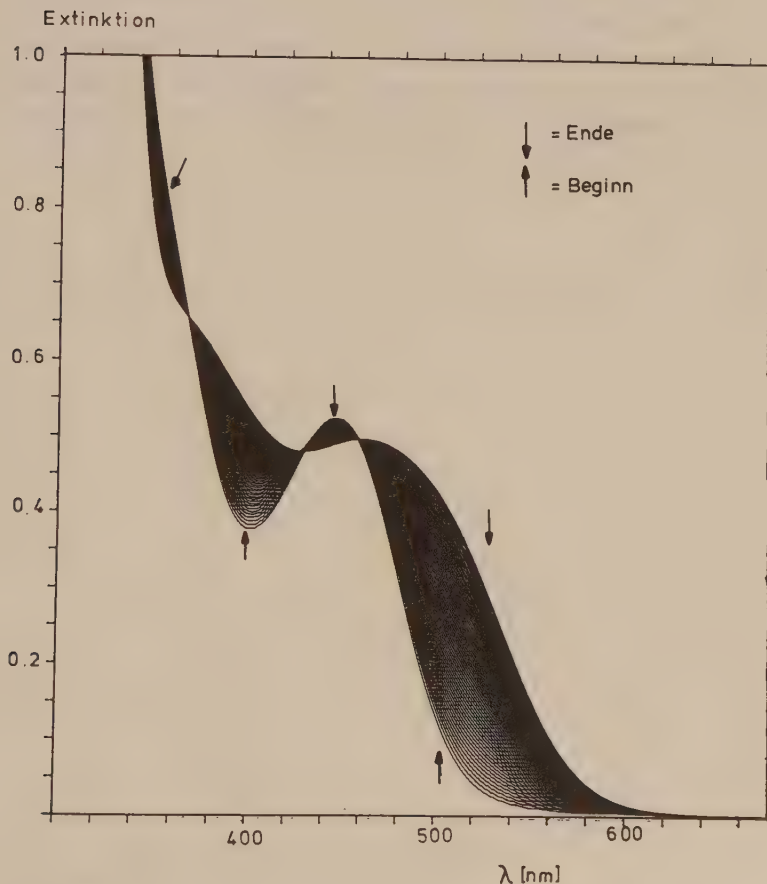


Abbildung 1

Scan-Spektrum für die Reaktion des Komplexes

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das Scan-Spektrum enthält drei isosbestische Punkte bei 372 nm, 430 nm und 463 nm. Die maximale Absorptionsänderung findet bei 520 nm statt, so daß die Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit spektralphotometrisch bei dieser Wellenlänge verfolgt wurde. Die Kinetik ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht worden (s. experimenteller Teil).

Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} sind in Tabelle 1 bis 4 zusammengefaßt. Abbildung 2 bis 7 geben die Auftragungen k_{obs} vs [Nuc] (= Konzentration des Nucleophils) und $1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ wieder.

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Komplexkonzentration:	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Ionenstärke:	$0,1 \text{ M } [\text{TBA}]\text{PF}_6$
Temperatur:	25°C

$[\text{N}_2\text{H}_4]$	$10^{-4} \cdot k_{\text{obs}}$
[M]	$[\text{s}^{-1}]$
0,100	1,40
0,125	1,76
0,200	2,46
0,250	3,00
0,500	3,86
0,800	4,54
1,000	4,61

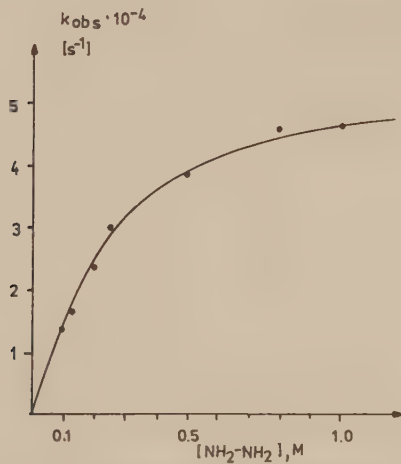


Abbildung 2

k_{obs} vs $[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

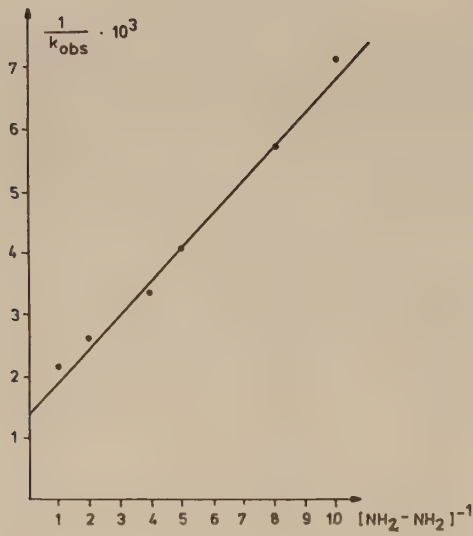


Abbildung 3

$1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes
 $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$k_2 = 6,91 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$K_1 = 2,66 \text{ [M}^{-1}\text{]}$$

Tabelle 2

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NH_2NHCH_3

Komplexkonzentration:	$2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
Ionenstärke:	$0,1 \text{ M } [\text{TBA}]\text{PF}_6$
Temperatur:	25°C

$[\text{NH}_2\text{NHCH}_3]$	$10^{-4} \cdot k_{\text{obs}}$
[M]	$[\text{s}^{-1}]$
0,10	2,23
0,20	3,90
0,30	5,83
0,50	7,56
0,70	8,75
1,00	9,21

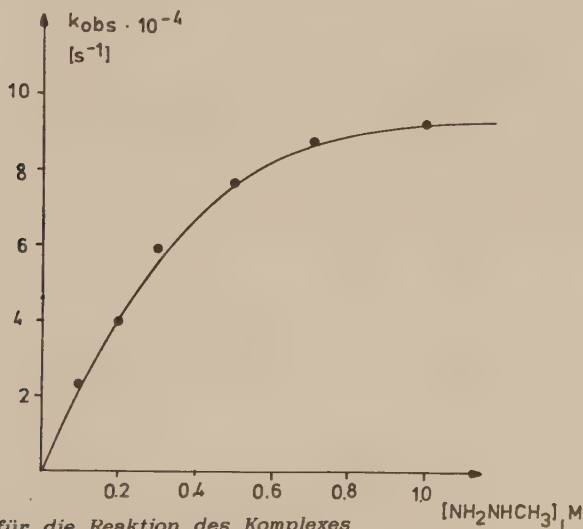


Abbildung 4

k_{obs} vs $[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NH_2NHCH_3

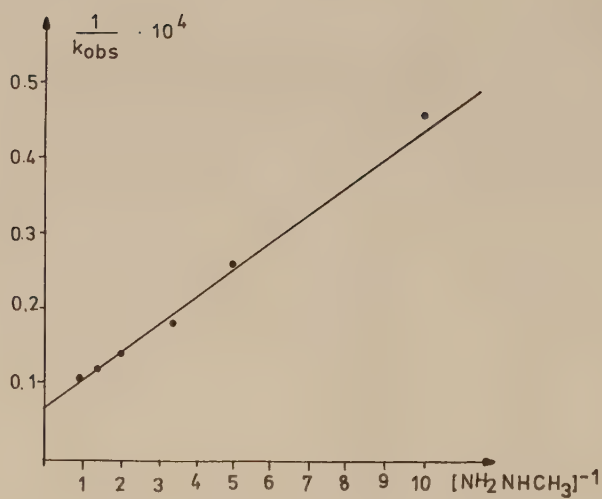


Abbildung 5

$1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes
 $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NH_2NHCH_3

$$k_2 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$K_1 = 1,7 \text{ [M}^{-1}\text{]}$$

Tabelle 3

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Komplexkonzentration: $2,0 \cdot 10^{-3}$ M
Ionenstärke: 0,1 M $[\text{TBA}]\text{PF}_6$
Temperatur: 25°C

$[\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	$10^{-4} \cdot k_{\text{obs}}$
[M]	$[\text{s}^{-1}]$
0,10	3,21
0,20	5,61
0,25	7,64
0,35	10,66
0,40	12,60
0,50	14,78
0,80	17,78
1,30	21,61
2,00	23,39

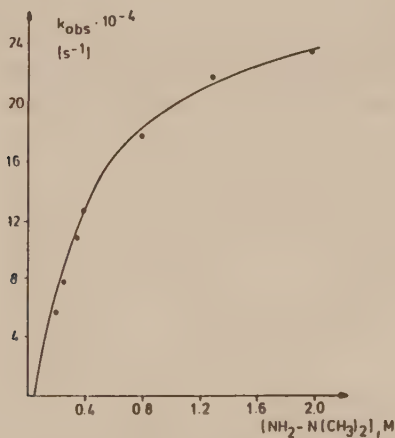


Abbildung 6

k_{obs} vs $[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

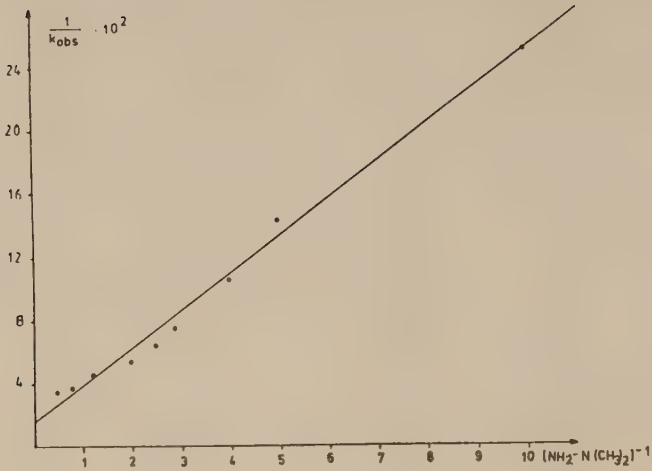


Abbildung 7

$1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ für die Reaktion des Komplexes
 $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

$$k_2 = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$K_1 = 0,61 \text{ [M}^{-1}\text{]}$$

Tabelle 4

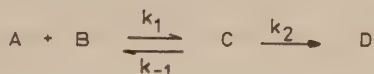
Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NaN_3

Komplexkonzentration:	$2,0 \cdot 10^{-3}$ M
Ionenstärke:	0,1 M $[\text{TBA}]\text{PF}_6$
Temperatur:	25°C

$[\text{NaN}_3]$	$10^{-3} \cdot k_{\text{obs}}$
[M]	[s ⁻¹]
0,01	1,56
0,02	1,72
0,03	1,75
0,06	1,18
0,08	1,13

$$\bar{k}_{\text{obs}} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Die kinetischen Messungen ergeben für die Reaktionen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit den Nucleophilen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 und $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der Nucleophile und des Komplexes. Die Auftragungen von k_{obs} vs $[\text{Nuc}]$ zeigen keinen linearen, sondern einen kurvenförmigen Verlauf, während die Auftragungen $1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ Geraden mit Ordinatenabschnitten ergeben. Daher können folgende Reaktionsschritte angenommen werden:



Während der Reaktion stehen A und B im Gleichgewicht mit C; C wiederum zerfällt irreversibel zu Produkt D. Für die Gleichgewichtskonstante gilt:

$$\frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

Folgendes Geschwindigkeitsgesetz kann aufgestellt werden:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{B}]}{1 + K_1 \cdot [\text{B}]}$$

[B] = Konzentration des Nucleophils

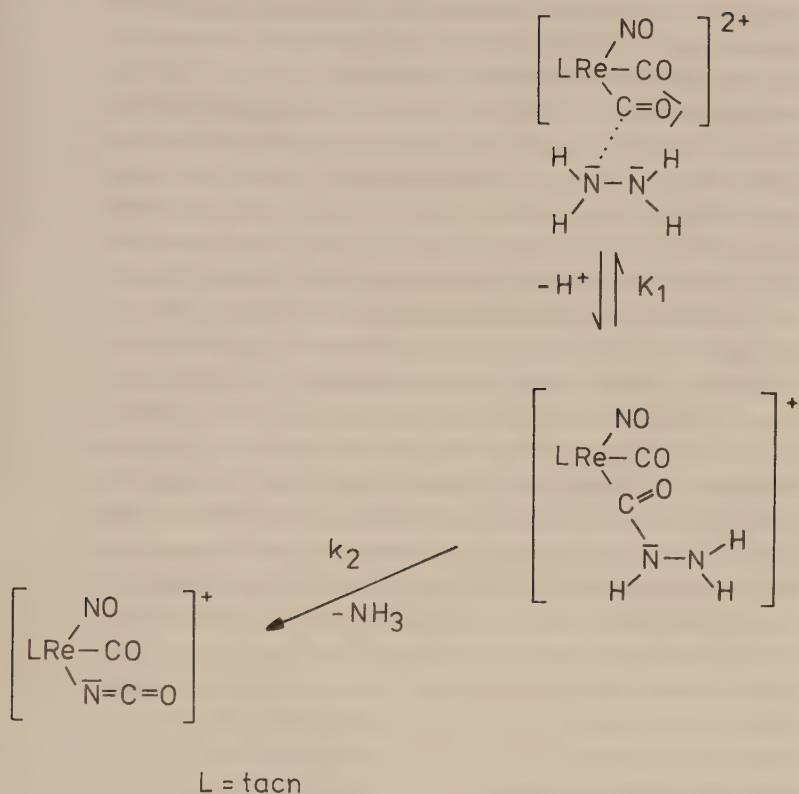
Da der experimentelle Bereich zugänglich ist, in dem k_{obs} nicht mehr linear mit [B] zunimmt, sondern dem Sättigungswert zustrebt, können k_2 und K_1 direkt aus der Auftragung $1/k_{\text{obs}}$ vs $1/[\text{Nuc}]$ bestimmt werden. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich $k_2 \cdot K_1$ und aus dem Ordinatenabschnitt k_2 . Tabelle 5 faßt die ermittelten Werte zusammen.

Tabelle 5

Gleichgewichtskonstanten K_1 und Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_2 für die Reaktionen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit verschiedenen Nucleophilen

Nucleophil	$10^{-4} \cdot k_2 \quad [\text{s}^{-1}]$	$K_1 \quad [\text{M}^{-1}]$
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6,91	2,66
NH_2NHCH_3	15,70	1,70
$\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$	56,50	0,61

Das ermittelte Geschwindigkeitsgesetz spricht für den bereits in Kapitel 2.7.1 diskutierten Reaktionsmechanismus, der in den folgenden Gleichungen am Beispiel der Reaktion des Ausgangskomplexes mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden soll:



Im vorgelagerten Gleichgewicht der Reaktion, das sich schnell einstellt, findet der nucleophile Angriff des Hydrazins an dem positivierten CO-Kohlenstoffatom statt, gefolgt von Monodeprotonierung des α -Stickstoffs und Ausbildung der Carbazoylzwischenstufe. Für dieses Gleichgewicht konnten experimentell die Gleichgewichtskonstanten K_1 ermit-

telt werden. Im geschwindigkeitsbestimmenden, langsamen Schritt kommt es zur Wanderung eines Protons von der -NH- zur -NH₂-Gruppe, Spaltung der N-N-Bindung und Ausbildung der Re-N-Bindung. Für diese Schritte wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_2 ermittelt.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit NaN_3 von der gewählten Konzentration des Nucleophils bereits unabhängig. Dies bedeutet, daß der Sättigungswert erreicht ist, d. h., daß K_1 wesentlich größer sein muß als bei den anderen Reaktionen, wo ein Kation $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2]^{2+}$ mit einem Neutralliganden reagiert. Dies ist durchaus wahrscheinlich, da hier ein Kation mit einem Anion reagiert, K_1 also durch zusätzliche elektrostatische Anziehung größer ist als bei den anderen Reaktionen. Theoretisch könnte die Konzentration des NaN_3 und des Komplexes herabgesetzt werden, um bei der Auftragung von k_{obs} vs $[\text{N}_3^-]$ eine Sättigungskurve zu erhalten. Diese Möglichkeiten scheiden aus, da die Absorptionsänderung bei Herabsetzung der Komplexkonzentration zu gering wird. Ferner kann bei gleichbleibender Komplexkonzentration die Konzentration des Nucleophils nicht verringert werden, da dann nicht mehr unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen würde. Kinetische Messungen sind für die Reaktionen der Komplexe $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit N_3^- berichtet [123,132]. IR-spektroskopisch wurden in diesen Fällen die Abnahme der $\nu(\text{CO})$ der Hexacarbonylkomplexe und die Zunahme der $\nu(\text{CO})$ des Isocyanatoliganden beobachtet. Dabei stellte sich heraus, daß die Reaktionen erster Ordnung bezüglich der Komplex- und der Azid-Konzentration ablaufen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt soll hier der nucleophile Angriff des Azid-Ions sein. Kinetische Messungen mit den Nucleophilen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 und $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sind bisher nicht beschrieben, wohl aber die bereits erwähnte Tendenz, daß die Geschwindigkeit der Reaktionen in der Reihenfolge $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_2\text{NHCH}_3 < \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zunimmt. Entsprechende Beobachtun-

gen sind für die Reaktionen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit den genannten Nucleophilen gemacht worden. Dies kann damit erklärt werden, daß durch die Methylierung des Hydrazins der Elektronendruck zunimmt, und daß die Bindungsspaltung bei erhöhter Elektronendichte entsprechend schneller verlaufen sollte. Da Bindungsspaltung und -bildung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgen, werden die Geschwindigkeitskonstanten entsprechend beeinflußt.

Im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten verfolgen die Gleichgewichtskonstanten den gegenläufigen Trend. Sie nehmen in der Reihenfolge $\text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{NHCH}_3 > \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ab, obwohl die Nucleophilie und somit die Fähigkeit, den positivierten CO-Kohlenstoff anzugreifen, in dieser Reihenfolge steigt.

Offensichtlich werden die Gleichgewichtskonstanten durch die Zunahme der sterischen Beanspruchung in der Reihenfolge $\text{N}_2\text{H}_4 < \text{NH}_2\text{NHCH}_3 < \text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ durch die Methylgruppen beeinflußt. Dies unterstützt die Tatsache, daß der Isocyanatokomplex mit Diphenylhydrazin trotz mehrtägigem Erhitzen im Rückfluß nicht gebildet wird.

2.7.3 Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$

2.7.3.1 Synthese und Charakterisierung

Durch eine säurekatalysierte Hydrolyse des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurde die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ mit einem Amminliganden hergestellt. Ähnliche Reaktionen sind für einige Isocyanatopentamminkomplexe des Co(III), Ru(III) und Rh(III) $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{NCO})]^{2+}$ beschrieben [135-140].

Die säurekatalysierte Hydrolyse eines Cyanatoliganden zu einer NH_3 -Gruppe gilt neben den IR-spektroskopischen Daten als eindeutiger Beweis für das Vorliegen eines N-Cyanato-Koordinationstyps. Das System $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{NCO})]^{2+}$ ergibt in wäßrigen Säuren im Falle der O-Cyanatokoordination die Verbindungen $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$, während bei der entsprechenden N-Cyanatokoordination die Amminkomplexe $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ entstehen ($\text{M} = \text{Co(III)}, \text{Ru(III)}, \text{Rh(III)}$) [136-140].

Dies zeigt eindeutig, daß der Cyanatoligand in $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ über den Stickstoff an das Metallzentrum koordiniert ist.

Zunächst wird über Synthese und Charakterisierung des Amminkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ berichtet. Zudem konnte die Kinetik der Hydrolysereaktion spektralphotometrisch verfolgt und mit den in der Literatur beschriebenen Daten ähnlicher Reaktionen verglichen werden.

Die säurekatalysierte Hydrolyse des Isocyanatokomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ kann mit HBr oder HCl durchgeführt werden. Eine methanolische Lösung des Ausgangskomplexes wurde tropfenweise mit HX versetzt, bis sich die rote Lösung gelb färbte. Bei Verwendung von HBr fiel das Produkt $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_2$ nach kurzer Zeit pulverförmig aus. Aus der HCl-sauren Lösung wurde die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ in Form großer Kristalle isoliert.

Beide Salze sind ausgezeichnet wasserlöslich und völlig luftstabil.

Das IR-Spektrum zeigt neben den Ligandenbanden die $\nu(\text{NO})$ bei 1720 cm^{-1} und die $\nu(\text{CO})$ bei 1970 cm^{-1} . Im Vergleich zu dem Spektrum des Isocyanatokomplexes sind beide Frequenzen um jeweils 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die (NH) -Valenzschwingung des Amminliganden befindet sich bei 3200 cm^{-1} und ist im Vergleich zum freien NH_3 zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Da sich die Deformationskonstante $d(\text{HNN})$ bei der Koordination von NH_3 nicht ändert, bleibt die Lage der $\delta(\text{NH}_3)$ bei 1625 cm^{-1} erhalten. Die symmetrische $\delta(\text{NH}_3)$ liegt bei 1310 cm^{-1} und befindet sich im Vergleich zum freien NH_3 bei höheren Wellenzahlen. Ursache dafür ist, daß bei dieser Schwingung auch die Winkel H-N-Re deformiert werden. Das IR-Spektrum zeigt ferner die entartete $\delta(\text{HNRe})$ bei 970 cm^{-1} .

Mit einem Einkristall der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{-Cl}_2$ wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt [26] .

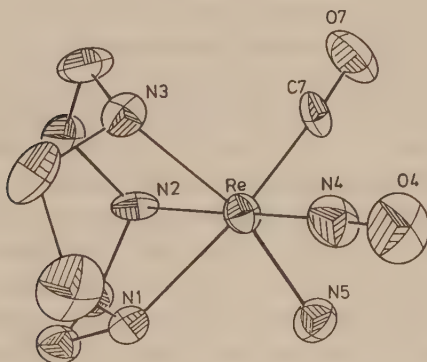


Abbildung 1

Molekulare Geometrie des Dikations $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]^{2+}$

In dem Komplex ist das Re-Zentrum pseudooktaedrisch von dem cyclischen Triamin, der Nitrosyl- und der Carbonylgruppe, sowie von dem Amminliganden umgeben. Die Abstände für Re-Ligandstickstoff ergeben sich im Mittel zu $d[\text{Re-N}(\text{Ligand})] = 2,158 \text{ \AA}$ und liegen damit gut im Bereich aller ermittelten Abstände für das System Re(I)-tacn (s. Kap. 2.1, 2.5.2, 2.5.5). Tabelle 1 enthält die wichtigsten Bindungsabstände.

Tabelle 1

Bindungsabstände im Dikation $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]^{2+}$

Re-C7 = 1,874 Å	Re-N4 = 1,810 Å	Re-N5 = 2,104 Å
C7-O7 = 1,125 Å	N4-O4 = 1,105 Å	

Im Vergleich zu den Bindungsabständen zwischen dem Re-Zentrum und den π -Akzeptoren NO^+ und CO , die auf einen Doppelbindungscharakter hinweisen, ist der Bindungsabstand zum Amminliganden, einem reinen σ -Donor, mit 2,104 Å am längsten. Dieser Abstand ist vergleichbar mit dem Re-CH_3 -Abstand in dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]^+$ (s. Kap. 2.5.2). Der Winkel zwischen Re-N4-O4 ($177,7^\circ$) zeigt, daß es sich um eine lineare Nitrosylgruppe handelt.

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$ zeigt zwei Absorptionsbanden bei 460 nm ($\epsilon = 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 375 nm ($\epsilon = 158 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Damit in Einklang steht das Festkörper-Reflexionsspektrum, das zwei Maxima bei 453 nm und 369 nm aufweist.

Elektrochemisch ist die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)](\text{PF}_6)_2$ sehr stabil. Erst bei hohen Potentialen erscheinen zwei irreversible Übergänge. Die Messung erfolgte in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung an der GC-Elektrode in einem Potentialbereich von +2,0 V bis -2,0 V vs Ag/AgCl . Die Maxima der beiden Übergänge liegen bei -1,735 V und +0,965 V vs Fc^+/Fc .

Eine eindeutige Identifizierung des NH_3 -Liganden gelingt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Das in DMSO-d_6 vermessene

Spektrum enthält ein Multipllett für die Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins bei $\delta = 2,95-3,40$. Die Protonen des NH_3 -Liganden ergeben ein Singulett bei $\delta = 5,05$. Ferner zeigt das Spektrum drei Signale für die NH -Protonen des cyclischen Triamins bei $\delta = 6,85 / 7,40 / 8,35$.

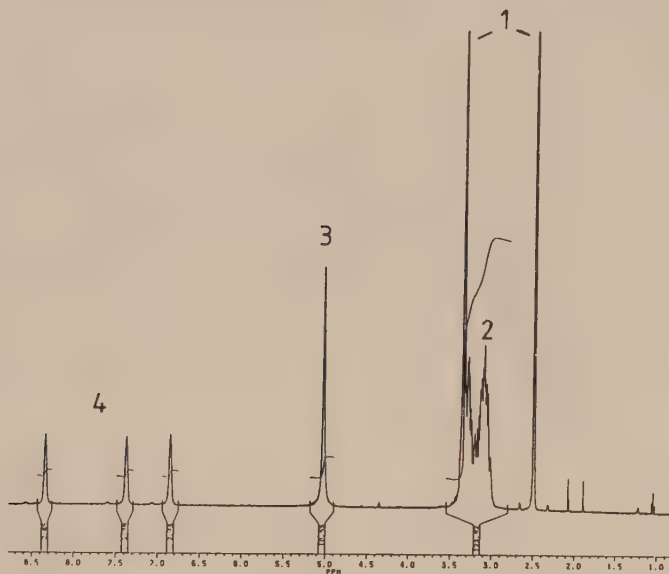


Abbildung 2

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$

1 = DMSO, H_2O in DMSO

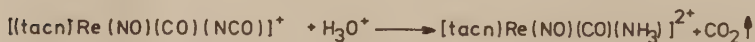
2 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

3 = $-\text{NH}_3$

4 = $-\text{NH}$

2.7.3.2 Kinetische Messungen

Die Kinetik der säurekatalysierten Hydrolyse des Isocyanatokomplexes wurde spektralphotometrisch verfolgt. Da bei Verwendung von HBr schon nach kurzer Zeit das schwerlösliche $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_2$ ausfällt, wurde die Kinetik mit HCl gemessen. Für die Reaktion kann folgende Gleichung aufgestellt werden:



Die Identifizierung des CO_2 erfolgte qualitativ und gaschromatographisch; zur GC-Identifizierung wurde ein auf CO_2 und CO kalibrierter Chromatograph verwendet. Die Auswertung ergab, daß sich ausschließlich CO_2 im Gasraum über der Reaktionslösung befand. Da die Untersuchung unter Sauerstoffausschluß erfolgte, kann davon ausgegangen werden, daß bei der Reaktion kein CO freigesetzt wird. Die genaue Durchführung der GC-Untersuchung ist im experimentellen Teil beschrieben.

Die säurekatalysierte Hydrolysereaktion wurde zunächst durch ein Scan-Spektrum verfolgt. Der Isocyanatokomplex ($[\text{Komplex}] = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) wurde in 0,01 N HCl gelöst und sofort bei Raumtemperatur vermessen; alle 3 min wurde ein neues Spektrum aufgenommen. Abbildung 1 zeigt das ermittelte Scan-Spektrum.

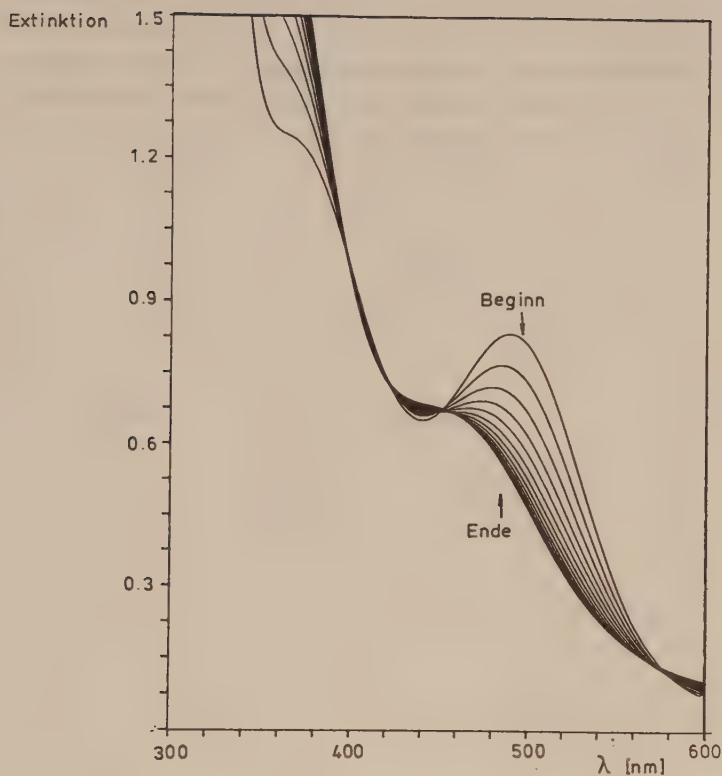


Abbildung 1

*Scan-Spektrum für die säurekatalysierte Hydrolysereaktion
des Isocyanatokomplexes mit HCl*

Das Scan-Spektrum enthält vier isosbestische Punkte bei 572, 452, 423 und 395 nm. Die maximale Absorptionsänderung findet bei 500 nm statt, so daß die Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit spektralphotometrisch bei dieser Wellenlänge verfolgt wurde. Die Kinetik ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht worden (s. experimenteller Teil).

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-
erster Ordnung, k_{obs} , sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.
Abbildung 2 gibt die Auftragung k_{obs} vs $[\text{H}^+]$ wieder. Ta-
belle 2 zeigt die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskon-
stanten bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 1

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die säurekatalysierte Hydrolyse des Isocyanatokomplexes mit HCl

Komplekonzentration: $4,9 \cdot 10^{-3}$ M

Ionenstärke: 1,0 M NaCl

Temperatur: 25°C

$[\text{H}^+]$ [M]	$10^{-2} \cdot k_{\text{obs}}$ [s ⁻¹]	$10^{-2} \cdot k$ [M ⁻¹ · s ⁻¹]
0,05	0,47	
0,20	1,58	
0,25	1,91	
0,35	2,59	7,365
0,40	3,06	
0,50	3,35	
0,75	5,70	
1,00	7,45	

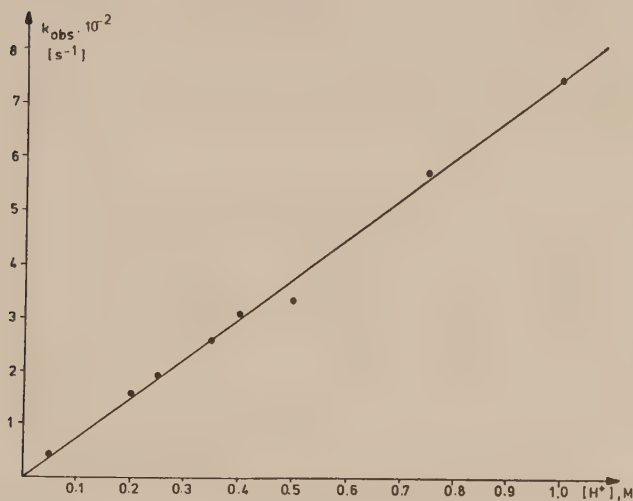


Abbildung 2

k_{obs} vs $[\text{H}^+]$ für die säurekatalysierte Hydrolyse des Isocyanatokomplexes mit HCl

Tabelle 2

*Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für die
säurekatalysierte Hydrolyse des Isocyanatokomplexes mit HCl*

Komplekonzentration:	$4,9 \cdot 10^{-3}$ M
Ionenstärke:	1,0 M NaCl
[HCl]-Konzentration:	0,05 M

T	k_{obs}
[K]	[s ⁻¹]
283	0,0055
298	0,0158
313	0,0450
329	0,1410

Daraus ergeben sich folgende Aktivierungsparameter:

$$\begin{aligned}\Delta S^\ddagger &= -25 \pm 0,9 \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \\ \Delta H^\ddagger &= 12,5 \pm 0,3 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ \Delta G^\ddagger &= 17,75 \text{ [kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]\end{aligned}$$

Die kinetischen Messungen zeigen, daß die Hydrolyse des koordinierten Cyanatoliganden zur Ammingruppe von der $[H^+]$ -Konzentration abhängt. Die Reaktion verläuft erster Ordnung bezüglich der $[H^+]$ - und der Komplexkonzentration, so daß folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden kann:

$$-d[Kpl]/dt = k_1 [Kpl][H^+]$$

$[Kpl]$ = Konzentration des
Isocyanatokomplexes

$$k = 7,365 \cdot 10^{-2} \quad [M^{-1}s^{-1}] \quad 25^\circ C$$

Ähnliche Werte sind für die säurekatalysierte Hydrolyse der Verbindungen $[M(NH_3)_5(NCO)]^{2+}$ ($M = Co(III), Ru(III), Rh(III)$) gemessen worden [136-139]. Tabelle 3 enthält die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung. Die Reaktionen verlaufen alle nach folgender Gleichung:



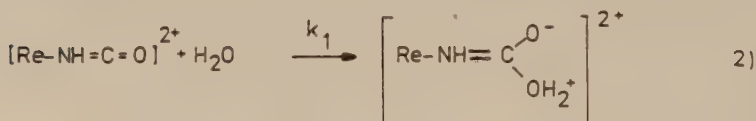
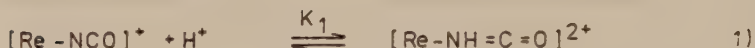
Tabelle 3

Vergleich von k mit Literaturwerten

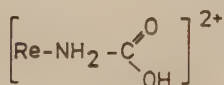
M	k	I	ΔH^*	ΔS^*	Lit.
$Ru^{III}(NH_3)_5$	0,059	0,10	12,2	-23	[138]
$Rh^{III}(NH_3)_5$	0,617	0,10	10,9	-23	[138]
$Co^{III}(NH_3)_5$	0,162	1,00	13,1	-18	[136]
$[LRe(NO)(CO)(NCO)]^+$	0,074	1,00	12,5	-25	
Einheiten:	k in $[M^{-1} \cdot s^{-1}]$				
	I in [M]				
	ΔH^* in $[kcal \cdot mol^{-1}]$				
	ΔS^* in $[cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$				

Bei der Hydrolyse von $[Rh(NH_3)_5(NCO)]^{2+}$ wurde die Zwischenstufe $[Rh(NH_3)_5(NH_2CO_2H)]^{3+}$ mit einem Carbamidsäure-

liganden isoliert [139] . Für die Hydrolysereaktion wird daher folgender Mechanismus angenommen:



schnell



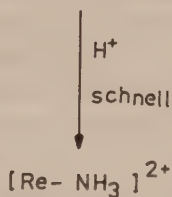
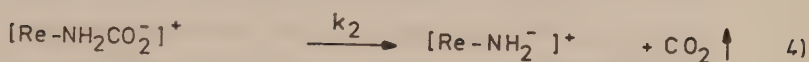
Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt sich das protonenabhängige Gleichgewicht 1) ein, gefolgt von einem Angriff des H_2O -Moleküls und Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. Als Zwischenstufe bildet sich aus dem koordinierten NCO- ein Carbamidsäureligand. Für k_{obs} gilt folgende Beziehung:

$$k_{\text{obs}} = K_1 \cdot k_1$$

Es gibt keinen Beweis dafür, ob die Protonierung am Kohlenstoff oder Sauerstoff des NCO- Liganden stattfindet. Fest steht, daß der Kohlenstoff dadurch für einen nucleophilen Angriff des H_2O -Moleküls aktiviert wird. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Hydrolyse nur nach vorheriger Protonierung abläuft. Der Isocyanatokomplex kann in H_2O gelöst unzersetzt aufbewahrt werden.

In schneller Reaktion reagiert der Carbamidsäureligand weiter zur koordinierten Ammingruppe. Dafür werden die in Gleichung 3) und 4) beschriebenen Reaktionen angenommen

[139] ;



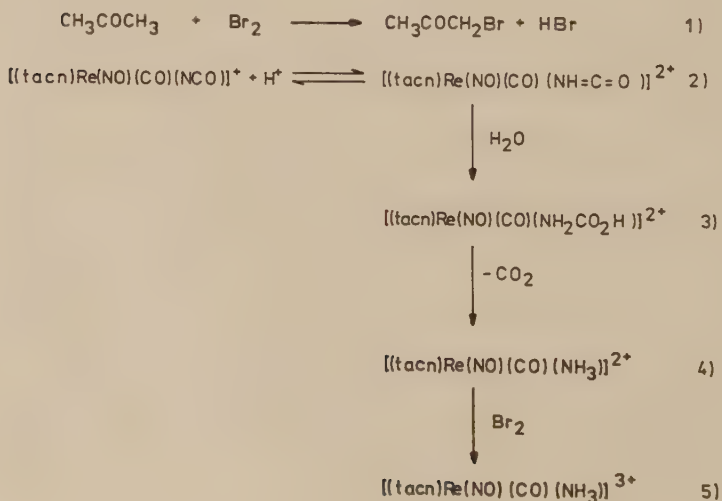
Zunächst stellt sich ein Deprotonierungsgleichgewicht ein, so daß aus dem verbleibenden Carbamidsäurerest CO_2 als gute Abgangsgruppe abgespalten werden kann. Die NH_2 -Gruppe reagiert nun schnell mit einem Proton zum Amminliganden.

2.7.3.3 Die Re(II)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_3$

Die Umsetzung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ mit Br_2 in wasserhaltigem Aceton ergab die grüne Re(II)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_3$.

Ähnliche Hydrolysereaktionen von NCO-Liganden zu koordinierten Ammingruppen unter gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums sind bisher nicht beschrieben.

Zur Synthese wurde der Isocyanatokomplex in wasserhaltigem Aceton gelöst und mit einem Überschuß Br_2 versetzt. Sofort entstand eine grüne Lösung, aus der nach kurzer Zeit das Produkt ausfiel. Gemäß Gleichung 1) entstehen bei der Bromierung von Aceton die zur Protonierung des NCO-Liganden notwendigen Protonen. Das im Lösungsmittelgemisch enthaltene H_2O kann dann nucleophil am Kohlenstoff angreifen. Ferner findet eine Oxidation des Metallzentrums durch das Br_2 statt. Die säurekatalysierte Hydrolyse verläuft wahrscheinlich nach dem in Kapitel 2.7.3.2 diskutierten Mechanismus, so daß folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden können:



Der Re(II)-Komplex ist nur bei Aufbewahrung unter Argon stabil. Er ist gut löslich in Wasser und Methanol, zersetzt sich aber nach kurzer Zeit in diesen Lösungsmitteln.

Das IR-Spektrum zeigt neben den Ligandenbanden die (CO)-Valenzschwingung bei 1990 cm^{-1} und die (NO)-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} als intensive Banden. Im Vergleich zu dem entsprechenden Re(I)-Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ sind beide Absorptionsbanden um jeweils 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben, was deutlich auf eine Oxidation des Metallzentrums hinweist. Ferner enthält das Spektrum die (NH)-Valenzschwingung des Amminliganden bei 3320 cm^{-1} . Die Frequenzlagen der übrigen Schwingungen sind vergleichbar mit denen des entsprechenden Re(I)-Komplexes und können folgendermaßen zugeordnet werden:

$$\delta(\text{NH}_3) = 1625\text{ cm}^{-1}$$

$$\delta_s(\text{NH}_3) = 1310\text{ cm}^{-1}$$

$$\delta(\text{HNRe}) = 970\text{ cm}^{-1}$$

Die Re(II)-Verbindung zeigt als d^5 -low-spin-System ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1,71$ B. M. bei 293 K. Dies entspricht dem spin-only-Wert für ein ungepaartes Elektron. Ähnliche Ergebnisse sind für die anderen hergestellten Re(II)-Verbindungen gefunden worden (s. Kap. 2.5.6).

Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum enthält eine Schulter bei 690 nm und zwei Absorptionsbanden bei 620 und 396 nm. Tabelle 1 vergleicht die Lage der Absorptionsbanden und Extinktionskoeffizienten mit denen anderer im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Re(II)-Verbindungen. Das Festkörper-Reflexionsspektrum des Komplexes zeigt zwei Maxima bei 400 und 615 nm.

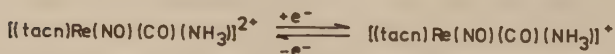
Tabelle 1

UV/VIS-Daten der Re(II)-Verbindungen

$\lambda_{\max}$ in [nm] / ϵ in [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (ϵ)			
$[(tacn)Re(NO)(CO)Br]Br_2$	660 (42)	403 (1079)	720 sh	
$[(tacn)Re(NO)Br_2]Br$	648 (44)	401 (1120)	702 sh	
$[(tacn)Re(NO)(CO)(NH_3)]Br_3$	620 (58)	396 (1340)	690 sh	

Um Aussagen über das Redoxverhalten des Komplexes zu machen, wurde das cyclische Voltammogramm in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN-Lösung an der GC-Elektrode im Potentialbereich von +0,8 bis -0,8 V vs Ag/AgCl aufgenommen. Es zeigt einen reversiblen Elektronentransfer bei einem Redoxpotential von $E^f = -0,64$ V vs Fc⁺/Fc. Die diagnostischen Kriterien sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Aus den Werten geht hervor, daß es sich bei dem beobachteten Transfer um einen reversiblen Einelektronenübergang handelt. Naßchemisch kann der Re(II)-Komplex mit Zinkamalgam in Methanol zur entsprechenden Re(I)-Verbindung $[(tacn)Re(NO)(CO)(NH_3)]Br_2$ reduziert werden. Elektrochemisch und naßchemisch erweist sich daher der Übergang Re(II/I) als reversibel, so daß folgende Gleichung aufgestellt werden kann:



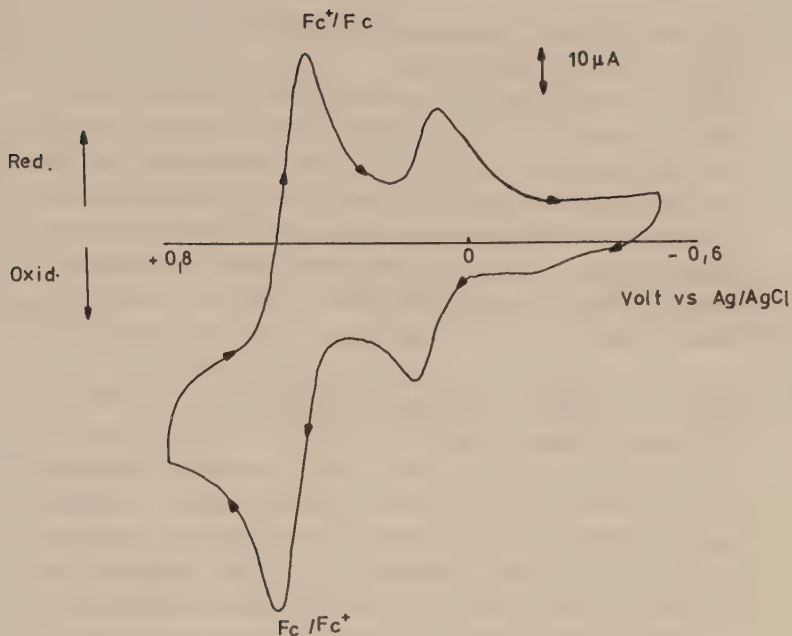


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm von $[(tacn)Re(NO)(CO)(NH_3)](PF_6)_3$
($v = 50$ mV/s)

Tabelle 2

Elektrochemische Daten des Redoxpaares

$[(tacn)Re(NO)(CO)(NH_3)]^{2+/+}$

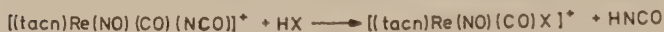
E^f [V] ^{a)}	ΔE_p [mV]	c.f.ox ^{b)}	I_{pr}/I_{ph}
-0,64	70	45	1,1

^{a)} in [V] vs Fc^+/Fc , $T = 25^\circ C$, $v = 50$ mV/s

^{b)} in [$\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L$]

2.7.4 Substitutionsreaktionen des Isocyanatokomplexes

Der Isocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ reagiert mit den Säuren HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{COOH}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) unter Substitution der NCO -Gruppe gegen X^- zu den kationischen Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]^+$. Unter den gewählten wasserfreien Reaktionsbedingungen findet keine säurekatalysierte Hydrolyse des NCO -Liganden zur koordinierten Ammingruppe statt (s. Kap. 2.7.3). Für die Substitutionsreaktionen kann folgende allgemeine Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Wird getrocknetes HCl -Gas durch eine methanolische Lösung des Isocyanatokomplexes geleitet, bildet sich der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$, der bereits in Kapitel 2.5.3 beschrieben wurde. Die dabei entstehende Isocyansäure reagiert laut Literaturangaben mit CH_3OH zu dem Ester $\text{H}_2\text{NCO}_2\text{CH}_3$ (144). Eine methanolische Lösung des Isocyanatokomplexes reagiert mit wasserfreier Ameisensäure. Dabei wurde die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{OCOH})]\text{BF}_4$ mit einem Formiatoliganden isoliert. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Liganden- und Anionenbanden zwei intensive Absorptionsbanden bei 1950 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} ; die erste Schwingung kann der $\nu(\text{CO})$ und die zweite der $\nu(\text{NO})$ zugeordnet werden. Ferner enthält das Spektrum Schwingungen mittlerer Intensität für den koordinierten Formiatoliganden. Bei 1650 cm^{-1} befindet sich die $\nu(\text{C}=\text{O})$, also eine Acylschwingung, während das Spektrum bei 1440 cm^{-1} die $\nu(\text{C}-\text{O})$ und bei 700 cm^{-1} die $\nu(\text{Re}-\text{O})$ zeigt.

Das in CH_3CN vermessene UV/VIS-Spektrum weist zwei Absorptionsbanden bei 452 nm ($\epsilon = 78\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 340 nm ($\epsilon = 120\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf. Das Festkörper-Reflexionspektrum enthält ebenfalls zwei Maxima bei 350 und 460 nm . Eine weitere Identifizierung des Formiatoliganden gelingt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt

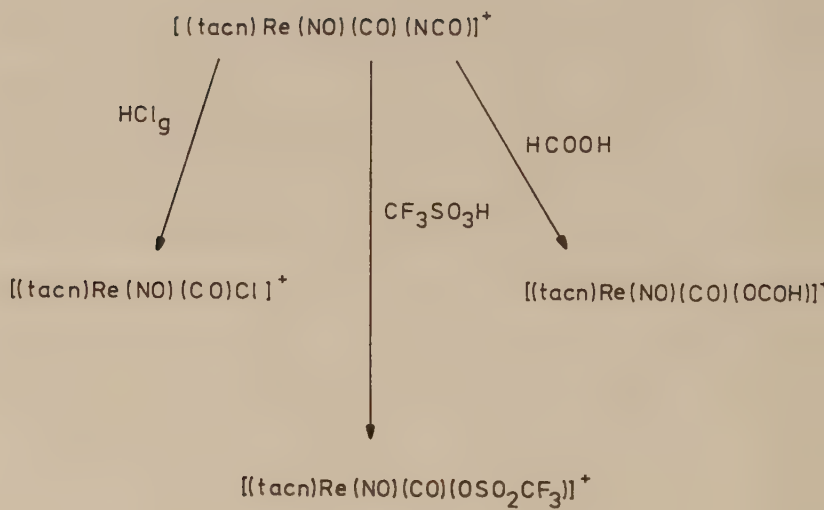
ein Multiplett für die Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins bei $\delta = 2,80-3,50$. Das Signal für das Proton des Formiatoliganden befindet sich bei $\delta = 8,20$. Ferner enthält das Spektrum drei Signale für die NH-Protonen des cyclischen Triamins bei $\delta = 6,60 / 6,75 / 7,80$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist drei Signalgruppen auf. Die Signale der Kohlenstoffe der Methylengruppen des cyclischen Triamins liegen bei $\delta = 45,95-52,80$. Ferner zeigt das Spektrum ein Signal für das Kohlenstoffatom des Formiatoliganden bei $\delta = 165,84$ und ein weiteres Signal für die koordinierte CO-Gruppe bei $\delta = 207,67$.

Ein weiteres Substitutionsprodukt entsteht bei der Umsetzung des Isocyanatokomplexes mit konzentrierter Trifluormethansulfonsäure. Der gelbe Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})-(\text{OSO}_2\text{CF}_3)](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ wurde mit Diethylether aus der Reaktionslösung gefällt. Der Komplex ist luftstabil und wurde aus H_2O umkristallisiert. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Ligandenbanden die intensiven (CO)- und (NO)-Valenzschwingungen bei 1990 und 1760 cm^{-1} .

Bei 1250 cm^{-1} (E) und 1120 cm^{-1} (A_1) liegen die intensiven (SO_3)-Schwingungen der anionisch gebundenen Trifluormethansulfonsäure. Die symmetrische und antisymmetrischen (CF_3)-Valenzschwingungen befinden sich bei 1220 cm^{-1} (A_1) und 1200 cm^{-1} (E). Die intensive (SO)-Schwingung bei 1380 cm^{-1} beweist die monodentate Koordination des Trifluormethansulfonatoliganden [145,146] .

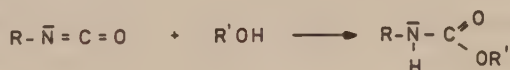
Das in CH_3CN vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt zwei Absorptionsbanden bei 475 nm ($\epsilon = 68 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 370 nm ($\epsilon = 160 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Damit in Einklang ist das Festkörper-Reflexionsspektrum, das ebenfalls zwei Maxima bei 480 und 380 nm aufweist.



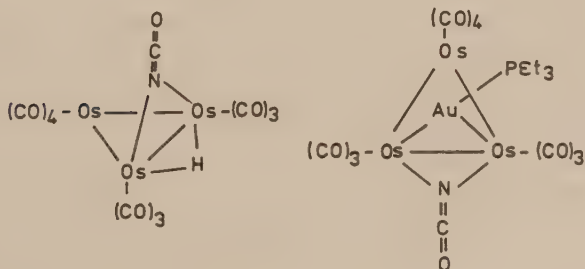
2.7.5 Additionsreaktionen des Isocyanatokomplexes

Neben den in den letzten Kapiteln geschilderten Reaktionen des Isocyanatokomplexes können mit der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ Additionsreaktionen durchgeführt werden. Wird der Isocyanatokomplex in Methanol oder Ethanol gelöst, so erfolgt in Gegenwart von NaI eine Addition des jeweiligen Alkohols an den NCO-Liganden. Die stabilen gelben Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NHCO}(\text{OCH}_3))]\text{I}$ und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5))]\text{I} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurden isoliert.

Additionen von Alkoholen an organische Isocyanate sind bekannt und dienen zur Herstellung von Urethanen, also von Carbamidsäurealkylestern. Für diese Reaktionen gilt die folgende Gleichung:



Analog handelt es sich bei den negativ geladenen Liganden $\{\text{NHCO}(\text{OCH}_3)\}^-$ bzw. $\{\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}^-$ um eine Methylcarbamato- bzw. Ethylcarbamatogruppe. Vergleichbare Additionsreaktionen an terminalen N-Cyanatoliganden sind bisher nicht beschrieben, dagegen können an den verbrückenden NCO-Liganden der folgenden Os-Cluster Additionsreaktionen durchgeführt werden [141,142] :



Die Addition von CH_3OH an die NCO -Gruppe der abgebildeten Os-Cluster führt zu stabilen, isolierbaren Verbindungen mit einem Methylcarbamatoliganden. Interessanterweise entstehen die $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OR})\}\}\text{I}$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) nur in Gegenwart von NaI . Der Isocyanatokomplex ist in methanolischer oder ethanolischer Lösung stabil und kann aus diesen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Das IR-Spektrum des $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OCH}_3)\}\}\text{I}$ zeigt neben den charakteristischen Ligandenbanden zwei intensive Absorptionsbanden bei 1950 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} . Die erste Schwingung wird der $\nu(\text{CO})$, die zweite der $\nu(\text{NO})$ zugeordnet. Ferner enthält das Spektrum die typischen Schwingungen für den Methylcarbamatoliganden: die (NH) -Valenzschwingung mittlerer Intensität befindet sich bei 3220 cm^{-1} , die (CH) -Schwingung der Methoxygruppe liegt bei 2800 cm^{-1} . Das Spektrum zeigt weiter die Acylschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1640 cm^{-1} und die (CO) -Schwingung der Estergruppe bei 1090 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum beweist das Vorhandensein eines Methylcarbamatoliganden. Das in $\text{DMSO}-d_6$ gemessene Spektrum zeigt ein Multiplett für die Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins bei $\delta = 2,85\text{--}3,40$. Die Protonen der Methoxygruppe ergeben ein Singulett bei $\delta = 3,50$. Ferner findet man vier Signale für die NH -Protonen des cyclischen Triamins und für das NH -Proton des Methylcarbamatoliganden bei $\delta = 5,65 / 6,49 / 7,30 / 7,95$.

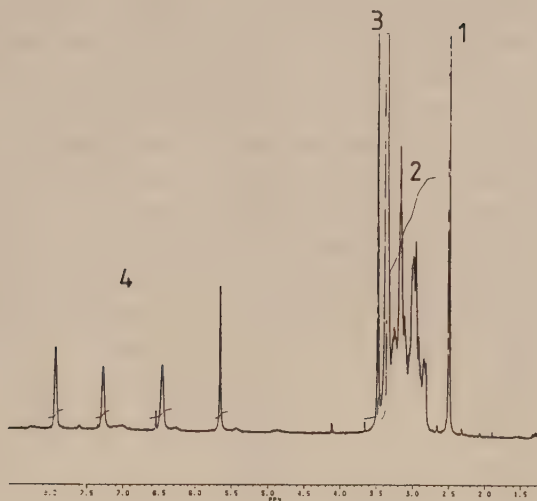
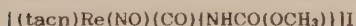


Abbildung 1

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes



1 = DMSO

2 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

3 = $-\text{OCH}_3$

4 = $-\text{NH}$

Die Elementaranalysen und das ^1H -NMR-Spektrum zeigen, daß es sich bei der Ethylcarbamatoverbindung um folgenden Komplex handelt: $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}]\text{I} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Neben den charakteristischen Ligandenschwingungen zeigt das IR-Spektrum die (CO)-Valenzschwingung bei 1950 cm^{-1} und die (NO)-Valenzschwingung bei 1680 cm^{-1} . Ferner enthält das Spektrum die für den Ethylcarbamatoliganden charakteristischen Schwingungen: die (NH)-Valenzschwingung liegt bei 3250 cm^{-1} , die $\nu(\text{CH})$ des Ethoxyrestes bei 2820 cm^{-1} . Weiterhin befindet sich die Acylschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1630 cm^{-1} und die (CO)-Schwingung der Estergruppe bei 1050 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum wurde in D_2O gemessen. Das Multiplett für die Methylenprotonen des koordinierten cyclischen Triamins befindet sich bei $\delta = 2,80\text{--}3,45$. Laut Integration liegen in diesem Multiplett auch das Quadruplett und die Signale der OH-Protonen des nichtkoordinierten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ferner weist das Spektrum 2 Triplets bei $\delta = 1,00$ und $1,10$ auf. Laut Integration entspricht das eine Triplet den Protonen einer CH_3 -Gruppe in $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, das andere wird durch die drei CH_3 -Gruppen des nichtkoordinierten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hervorgerufen. Das Quadruplett bei $\delta = 3,50$ ($J = 6$ Hz) wird durch die CH_2 -Protonen der $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Gruppe erzeugt.

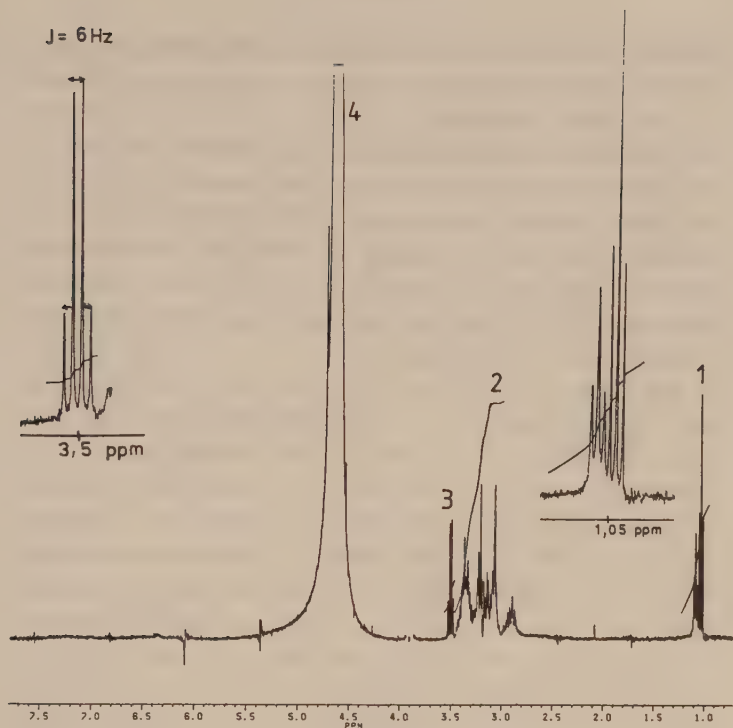


Abbildung 2

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes



1 = $-\text{CH}_3$ in HOCH_2CH_3 / $-\text{CH}_3$ in $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

2 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ / $-\text{CH}_2-$ in HOCH_2CH_3 / $-\text{OH}$ in HOCH_2CH_3

3 = $-\text{CH}_2-$ in $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

4 = D_2O

Interessanterweise können durch einen elektrophilen Angriff eines Nitrosylkations an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Alkylcarbamato-liganden weitere Additionsprodukte mit N-Nitrosoalkylcarbamato-liganden isoliert werden. Die gelben Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OR})\}](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) lassen sich nach zwei Methoden herstellen:

- a) Die Verbindungen $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OR})\}\text{I}$ mit den Alkylcarbamatoliganden werden in Methanol bzw. Ethanol mit NOBF_4 umgesetzt;
- b) Der Isocyanatokomplex $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})\}\text{BF}_4$ reagiert mit NOBF_4 in Methanol bzw. Ethanol.

Wird der Isocyanatokomplex mit NOBF_4 in CH_3CN umgesetzt, so lagert sich das $[\text{NO}^+]$ -Kation an das freie Elektronenpaar des NCO-Liganden an und die grau-violette Verbindung $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{NO})\text{CO})\}(\text{BF}_4)_2$ mit einem N-Nitrosocyanatliganden kann isoliert werden.

In der Literatur sind bisher nur oxidative Additionsreaktionen des NO^+ -Kations an quadratisch-planare Komplexe des Typs $\{(\text{PR}_3)_2\text{M}(\text{CO})(\text{NCO})\}^+$ ($\text{M} = \text{Ir}(\text{II}), \text{Rh}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$) beschrieben [143,144]. Die dadurch entstehenden fünffach koordinierten Kationen spalten in Gegenwart von Methanol den NCO-Liganden ab und bilden die quadratisch-planaren Komplexe $\{(\text{PR}_3)_2\text{M}(\text{CO})(\text{NO})\}^{3+}$, gefolgt von einer "Veresterung" der Carbonylgruppe und Ausbildung von Alkoxy-carbonylverbindungen. Da in den Komplexen $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}\}^+$ ($\text{L} = -\text{NCO}, -\text{NHCO}(\text{OCH}_3), -\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$) eine oktaedrische Koordination vorliegt, kann das NO^+ nicht am Metallzentrum angreifen, so daß eine Anlagerung an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Liganden $-\text{NCO}, -\text{NHCO}(\text{OCH}_3)$ und $-\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ und somit die Ausbildung einer Nitrosamin-Einheit erfolgt.

Das IR-Spektrum des Komplexes $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OCH}_3)\}\}(\text{BF}_4)_2$ zeigt neben den charakteristischen Liganden- und Anionenbanden die (CO)-Valenzschwingung bei 1970 cm^{-1} und die (NO)-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} . Die typischen Schwingungen des N-Nitrosomethylcarbamatligenanden können folgendermaßen zugeordnet werden: die (NH)-Valenzschwingung befindet sich bei 3220 cm^{-1} und die (CH)-Valenzschwingung der Methoxygruppe bei 2800 cm^{-1} . Ferner enthält das Spektrum die Acylschwingung $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1650 cm^{-1} und die Nitrosaminschwingung $\nu(\text{NNO})$ bei 1580 cm^{-1} . Die (CO)-Schwingung der Estergruppe liegt unter den Ban-

den des BF_4^- -Anions. Damit ist IR-spektroskopisch gesichert, daß es sich um den N-Nitrosomethylcarbamatligenanden handelt.

Zusätzlich zu den durch den cyclischen Liganden hervorgerufenen Signalen bei $\delta = 2,90\text{--}3,40$ zeigt das ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für die Protonen der Methoxygruppe bei $\delta = 3,50$. Ferner enthält das Spektrum vier (NH)-Signale bei $\delta = 4,00 / 5,31 / 5,92 / 6,65$ für die NH-Protonen des cyclischen Triamins und für das NH-Proton des N-Nitrosocarbamatliganden.

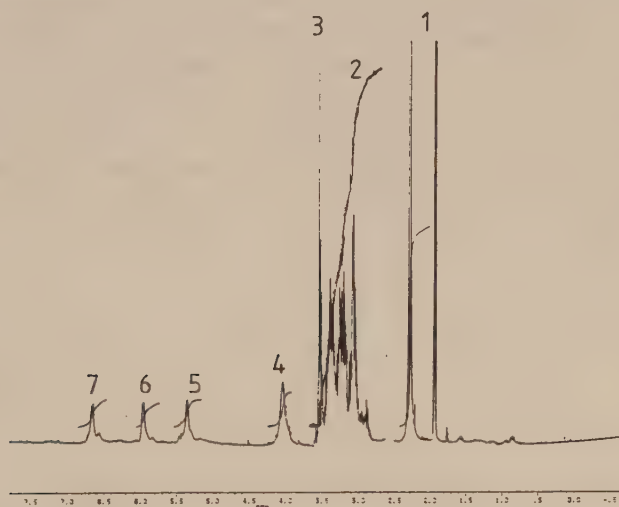


Abbildung 3

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes



1 = CD_3CN

2 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

3 = $-\text{OCH}_3$

4/5/6/7 = $-\text{NH}$

Das IR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\}](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ enthält neben den Liganden- und

Anionenbanden die (CO)-Valenzschwingung bei 2000 cm^{-1} und die (NO)-Valenzschwingung bei 1740 cm^{-1} . Die (NH)-Valenzschwingung des N-Nitrosoethylcarbamatligenanden liegt bei 3290 cm^{-1} . Ferner befindet sich die Acylschwingung $\nu(\text{C=O})$ bei 1650 cm^{-1} und die (NO)-Schwingung der Nitrosamingruppe bei 1580 cm^{-1} .

Das in CD_3CN gemessenen ^1H -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu dem durch das cyclische Triamin und den nichtkoordinierten $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hervorgerufenen Multipllett bei $\delta = 3,00\text{--}3,60$ zwei Triplets bei $\delta = 1,10$ und $1,20$ für die Protonen der CH_3 -Gruppe in $-\text{OC}_2\text{H}_5$ sowie für die in der zweiten Koordinationssphäre gebundenen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Moleküle. Ferner befindet sich bei $\delta = 4,00$ ein Quadruplett für die CH_2 -Protonen in der $-\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe ($J = 6\text{ Hz}$), also in der Alkoxygruppe. Die drei Signale für die NH-Protonen des cyclischen Triamins sowie für das NH-Proton des N-Nitrosoethylcarbamatligenanden liegen bei $\delta = 5,60 / 5,95 / 6,20 / 6,54$.

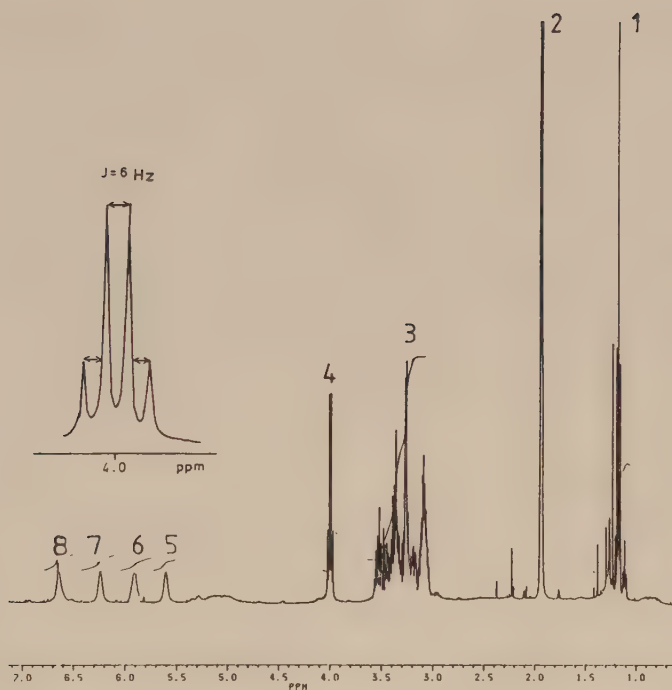


Abbildung 4

^1H -NMR-Spektrum des Komplexes



1 = $-\text{CH}_3$ in HOCH_2CH_3 / $-\text{CH}_3$ in $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

2 = CD_3CN

3 = $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ / $-\text{CH}_2-$ in HOCH_2CH_3 / $-\text{OH}$ in HOCH_2CH_3

4 = $-\text{CH}_2-$ in $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$

5/6/7/8 = $-\text{NH}$

Das IR-Spektrum des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{NO})\text{CO})](\text{BF}_4)_2$ mit einem N-Nitrosocyanatliganden zeigt die (CO) -Valenzschwingung bei 1950 cm^{-1} und die (NO) -Valenzschwingung bei 1700 cm^{-1} . Ferner befindet sich die (NO) -Schwingung der Nitrosamineinheit bei 1590 cm^{-1} und die (CO) -Valenzschwingung des N-Nitrosocyanatliganden bei 1320 cm^{-1} .

Das in CD_3CN gemessene ^1H -NMR-Spektrum enthält 2 Signalgruppen: das Multiplett für die Protonen der Methylengruppen des cyclischen Triamins bei $\delta = 2,70\text{--}3,50$ und die 3 Signale für die NH-Protonen des cyclischen Liganden, die sich bei $\delta = 4,77 / 5,73 / 6,05$ befinden.

Mit Hilfe der IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie konnte die Existenz der obengenannten Verbindungen mit den Alkylcarbamato-, N-Nitrosoalkylcarbamato- und N-Nitrosocyanatliganden bewiesen werden. Die durchgeführten Reaktionen werden durch das nachfolgende Reaktionsschema zusammengefaßt.

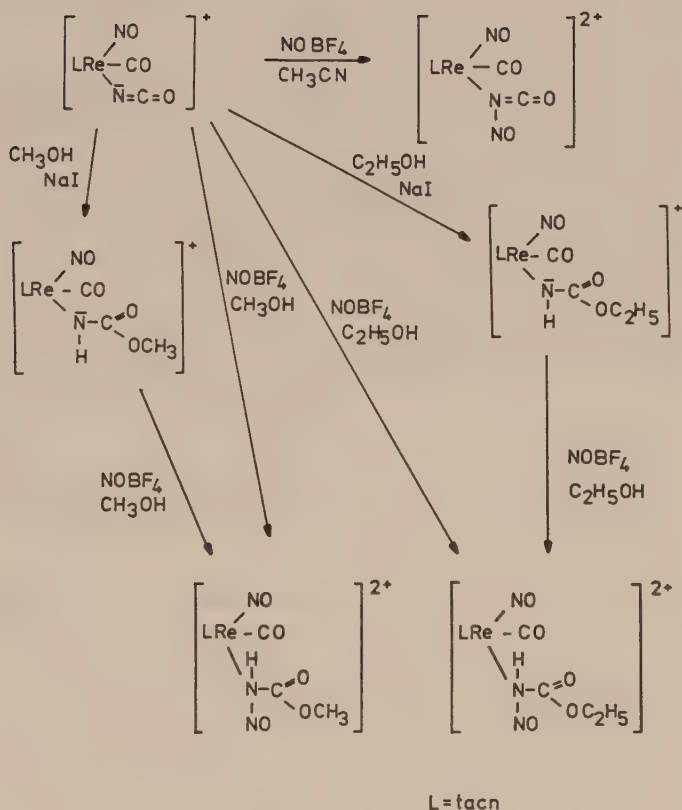


Abbildung 5

Schema der beobachteten Additionsreaktionen des
Isocyanatokomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$

2.7.6 Reaktionen des Isocyanatokomplexes - eine zusammenfassende Darstellung

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, daß der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ als Ausgangsverbindung für Rheniumkomplexe in den Oxidationsstufen +I und +II geeignet ist. Die $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]$ -Einheit bleibt in allen Fällen unverändert. Die chemischen Reaktionen erfolgen an der Isocyanatogruppe und zeigen Analogien zu Reaktionen organischer Isocyanate.

Durch eine säurekatalysierte Hydrolyse der Ausgangsverbindung entsteht unter CO_2 -Entwicklung der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ mit einem Amminliganden. Kinetische Messungen zeigen, daß es sich um eine Reaktion 2. Ordnung handelt, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten sind von der $[\text{H}^+]$ - und der Komplexkonzentration abhängig. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion stellt sich durch Protonierung des NCO-Liganden ein Gleichgewicht ein, gefolgt von einem Angriff des H_2O -Moleküls und Ausbildung einer Zwischenstufe mit einem Carbamidsäureliganden, der dann schnell zur koordinierten Ammingruppe reagiert. In Gegenwart von $\text{Br}_2/\text{Aceton}$ erfolgt die säurekatalysierte Hydrolyse des NCO-Liganden zur NH_3 -Gruppe unter gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums. Die Re(II) -Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_2$ wurde isoliert. Wie zu erwarten, findet unter wasserfreien Reaktionsbedingungen mit Säuren keine Hydrolyse sondern Substitution des NCO-Liganden statt. Auf diese Art und Weise wurden die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{COOH}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) hergestellt.

Der Isocyanatokomplex erlaubt Additionsreaktionen an den Doppelbindungen der koordinierten NCO-Gruppe. Reaktion mit Methanol bzw. Ethanol ergeben Komplexe mit Alkylcarbamato-liganden. Die Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OR})\}]\text{I}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) wurden isoliert. Zusätzlich zur Additionsreaktion lagert sich bei der Umsetzung der Ausgangsverbindung

mit NOBF_4 in ROH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) das Nitrosylkation an das freie Elektronenpaar des Alkylcarbamato-liganden an, so daß die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OR}))]\text{I}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) entstehen. Bei der Reaktion des Isocyanatokomplexes mit NOBF_4 in CH_3CN greift das Nitrosylkation am freien Elektronenpaar des NCO-Stickstoffs an. Die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}(\text{NO})\text{CO})](\text{BF}_4)_2$ wurde synthetisiert.

Es zeigt sich, daß Reaktionstypen organischer Isocyanate auch in der Komplexchemie Anwendung finden können, was in der Literatur bisher nur vereinzelt beschrieben wurde und daher interessant für die weitere Forschung ist.

Die Reaktionen des Isocyanatokomplexes werden in dem nachfolgenden Schema zusammengefaßt.

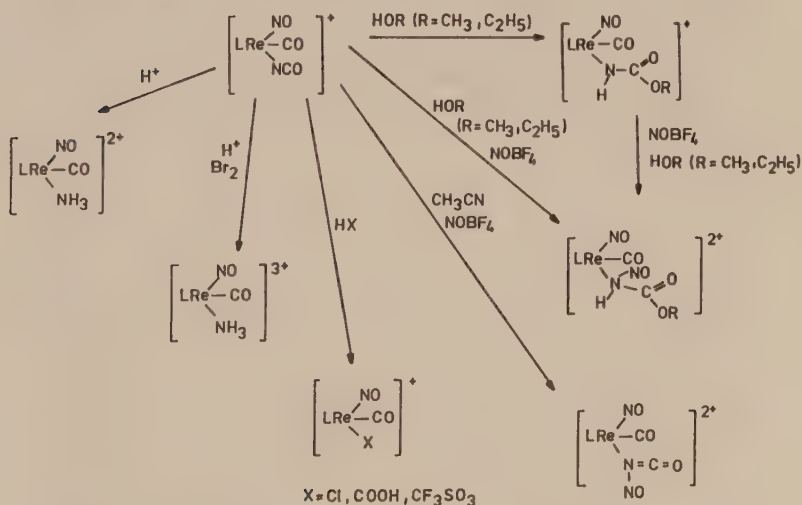


Abbildung 1

Reaktionen des Isocyanatokomplexes

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$

2.8 Die Chemie des Rheniums mit den Liganden Cp/Me₅Cp und tacn - eine vergleichende Betrachtung

Die bisherigen Ausführungen zeigen, daß es gelungen ist, mit einigen tacn-Komplexen metallorganische Reaktionen durchzuführen. Daher ist ein Vergleich mit der Chemie der Komplexe $\text{LRe}(\text{CO})_3$ und $[\text{LRe}(\text{NO})(\text{CO})_2]\text{X}$ ($\text{L} = \text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$) interessant, die beide eine Schlüsselstellung in der Organorheniumchemie einnehmen.

Die Ligandensysteme Cp/Me₅Cp unterscheiden sich nicht nur sterisch, sondern auch elektronisch. Während die Cp/Me₅Cp-Liganden über π -Akzeptoreigenschaften verfügen, ist das tacn-System ein reiner σ -Donor. Daher sollte man für $\text{LRe}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$) im Vergleich zum analogen tacn-Komplex eine geringere Re-C(O)-Rückbindung und daraus folgend einen größeren Re-C(O)-Bindungsabstand und Verschiebung der (CO)-Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen erwarten. Röntgenstrukturanalysen zeigen für beide Komplextypen ähnliche Bindungsabstände, die auf Doppelbindungen hinweisen.

Das IR-Spektrum von $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ enthält die $\nu(\text{CO})$ bei 2034 und 1941 cm^{-1} ^[28], für den tacn-Komplex wurden die $\nu(\text{CO})$ bei 2000 und 1870 cm^{-1} ermittelt (s. Kap. 2.1). Die IR-Daten weisen darauf hin, daß die Re=C(O)-Bindung in dem tacn-Komplex stabiler sein sollte. Die mit der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{X}$ durchgeführten Experimente belegen die im Vergleich zu den Cp/Me₅Cp-Komplexen wesentlich größere chemische Stabilität. Nur unter extremen Reaktionsbedingungen gelingt eine oxidative Decarbonylierung des tacn-Komplexes, während für die Cp/Me₅Cp-Verbindungen eine Vielzahl entsprechender Reaktionen beschrieben sind. So führt die Umsetzung von $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ mit Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren unter Oxidation des Metallzentrums zur Ausbildung von $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ^[147,153].

In der Cp/Me₅Cp-Chemie nehmen Photolysereaktionen eine große Rolle ein. Durch UV-Bestrahlung der Verbindungen

$\text{LRe}(\text{CO})_3$, $\text{L} = \text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$) in nicht koordinierenden Lösungsmitteln entstehen CO-verbrückte Komplexe [32-34]. Bei Verwendung koordinierender Lösungsmittel wie THF oder Ether bilden sich reaktive Solvenskomplexe $[\text{LReCO}_2\text{Sv}]$ ($\text{Sv} = \text{Solvens}$, $\text{L} = \text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$), die eine umfangreiche Chemie ermöglichen [52-54,57,148]. Carbonylverbrückte oder solvensstabilisierte tacn-Komplexe sind nicht durch Photolysereaktionen erhältlich. Durch Umsetzung von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Trimethylamin-N-Oxid in CH_3CN wurde die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$ dargestellt, die sich allerdings als völlig stabiler Komplex erwies und in der tacn-Chemie nicht die erhoffte Schlüsselstellung einnimmt (s. Kap. 2.4).

Die Synthese des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ brachte den gewünschten Erfolg, der analog der Verbindung $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ allerdings unter drastischeren Reaktionsbedingungen hergestellt wurde [43] (s. Kap. 2.3).

Die Chemie der $\text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$ - und tacn-Dicarbonylnitrosylkomplexe zeigt sowohl Analogien als auch Unterschiede. Beide Systeme erlauben eine schrittweise Hydridreduktion einer koordinierten CO-Gruppe, wobei in der Cp-Chemie die Isolierung der Formyl-, Hydroxymethyl- und Methylprodukte gelang [70-73], während im Falle der tacn-Komplexe bisher der Formyl- und Methylkomplex isoliert wurden (s. Kap. 2.5.1). Ausgehend von dem Formylkomplex existiert eine umfangreiche $\text{Cp}/\text{Me}_5\text{Cp}$ -Chemie [71,72]. Entsprechendes kann noch nicht für den tacn-Komplex gesagt werden, da die Synthese der Verbindung erst während der Niederschrift dieser Arbeit gelang. Es wurden bisher nur einige chemische Eigenschaften ermittelt, die darauf schließen lassen, daß es sich auch bei dem tacn-Komplex um eine reaktive Ausgangsverbindung handelt.

Mit dem Cp-Methylkomplex wurden mit HX ($\text{X} = \text{Halogenide}$) und Halogenen Substitutionsreaktionen durchgeführt, die unter Retention der Konfiguration am Re zur Substitution der CH_3 -Gruppe gegen X^- führen. [90]. Der tacn-Methylkomplex

geht mit einigen Protonensäuren HX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) unter Retention der Konfiguration am Re Substitutionsreaktionen ein, wobei die CH_3 -Gruppe gegen X^- ersetzt wird (s. Kap. 2.5.3.1). Mit I_2 erfolgt keine Substitution, sondern eine Halogenierung der Methylgruppe in $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)\}\text{BF}_4^-$ - eine in der Cp-Chemie bisher nicht beschriebene Reaktion (s. Kap. 2.5.4). Auch für die aus dem tacn-Methylkomplex hergestellte dimere Verbindung $\{[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\}\text{I}_2$ gibt es keinen Vergleich in der Cp-Chemie (s. Kap. 2.5.5). Ferner eignet sich der tacn-Methylkomplex als Ausgangsverbindung für Re(II)-Verbindungen (s. Kap. 2.5.6). Ähnliche Reaktionen sind in der Cp-Chemie nicht beschrieben.

Eine ergiebige Chemie liefern die Cp-Alkylidenkomplexe mit einer $(\text{Re}=\text{CR}_2)$ -Einheit, die durch Umsetzung der Methylkomplexe mit Triphenylcarboniumhexafluorophosphat hergestellt werden [60,149-152,154] .

Die beschriebenen Reaktionen des Komplexes $\{(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})\}\text{BF}_4^-$ finden nichts Vergleichbares in der Cp-Chemie (s. Kap. 2.7). Es ist lediglich über die Synthese eines Cp-Rheniumkomplexes mit einem NCO-Liganden berichtet worden [119] .

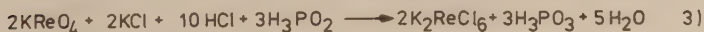
Es zeigt sich also, daß es gelungen ist, eine Rheniumchemie aufzubauen, die zahlreiche Analogien zur Cp/ Me_3Cp -Chemie aufweist, aber dennoch selbständig ist und sich teilweise am Rande der metallorganischen Chemie bewegt. Trotz der kostspieligen Ausgangsverbindung lohnt es sich auch in der Zukunft weiter auf diesem Gebiet zu arbeiten.

3 Die Re(IV)-Verbindungen [(tacn)ReCl₃]X und [(Me₃tacn)ReCl₃]X

Rhenium in der Oxidationsstufe +IV bildet zahlreiche stabile oktaedrische Komplexe der allgemeinen Formel ReX₆²⁻, ReX₅L⁻ und ReX₄L₂ (X = Halogenide, L = einzähnige Liganden) [166, 175]. Die mononuklearen Re(IV)-Verbindungen ReX₅L⁻ und ReX₄L₂ entstehen bevorzugt, wenn Liganden angeboten werden, die über Sauerstoff-, Arsen- oder Phosphor-Donoratome verfügen [174]. Komplexe mit Stickstoffliganden sind selten; Beispiele sind die Verbindungen ReX₄(PPh₃)(py) (X = Cl, Br) und Re(bipy)Cl₃ [166]. Mononukleare Re(IV)-Komplexe mit dreizähnigen Liganden sind bisher nicht beschrieben.

Die Synthese von Re(IV)-Verbindungen erfolgt meist durch Reduktion von Perrhenat oder durch Ligandensubstitution in Re(IV)-Verbindungen. Beide Wege sind allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, da Re(IV)-Komplexe sehr leicht wieder zu ReO₄⁻ oxidiert werden oder zu hydratisiertem ReO₂·aq hydrolysieren.

Kaliumhexachlororhenat erwies sich als geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese der Komplexe [LReCl₃]X (L = tacn, Me₃tacn; X = Cl, ReO₄). Zur Herstellung von K₂ReCl₆ wird metallisches Rhenium mit H₂O₂ zur Perrheniumsäure oxidiert [9]. Mit KOH fällt aus dieser wäßrigen Lösung das weiße KReO₄ aus. Im Gegensatz zu MnO₄⁻ wirkt Perrhenat nur sehr schwach oxidierend. Mit geeigneten Reduktionsmitteln läßt sich ReO₄⁻ in Gegenwart von stabilisierenden Liganden in Re(IV)-Verbindungen überführen [5,155,163]. So liefert die Reduktion von KReO₄ mit unterphosphoriger Säure im Beisein von HCl gemäß Gleichung 3) die smaragdgrüne Verbindung K₂ReCl₆ [168,169].

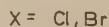


Das K_2ReCl_6 wurde analytisch durch Bestimmung des Chlorid- und Rheniumgehaltes charakterisiert und dann zur Synthese der Komplexe $[LReCl_3]Cl$ ($L = tacn, Me_3tacn$) eingesetzt.



K_2ReCl_6 ist in H_2O löslich, hydrolysiert aber zu $ReO_2 \cdot aq$, einer schwarzbraunen amorphen Substanz, die nur unter Oxidation zu ReO_4^- in wäßrigem Medium löslich ist ^[159]. Diese Hydrolyse erfolgt besonders schnell bei $pH > 7$. Beständig ist K_2ReCl_6 in HCl -saurer Lösung ($pH < 3$). Eine Synthese der Komplexe $[LReCl_3]Cl$ ($L = tacn, Me_3tacn$) ist allerdings bei diesem pH nicht möglich, da die Liganden sofort als Trihydrochloride ausfallen. Es war daher schwierig, einen geeigneten Syntheseweg zu finden. Dabei stellten sich folgende Methoden als brauchbar heraus:

1. Die Liganden werden in entgastem CH_2Cl_2 gelöst, mit K_2ReCl_6 versetzt und 8 Tage bei Raumtemperatur unter Sauerstoffausschluß gerührt. Dann können die gelben Produkte isoliert werden. Nachteilig an dieser Methode ist, daß sich weder K_2ReCl_6 , noch die entstehenden Produkte $[LReCl_3]Cl$ ($L = tacn, Me_3tacn$) und KCl in CH_2Cl_2 lösen und die Isolierung analysenreiner Produkte Schwierigkeiten bereitet.
2. Die beste Methode ist eine gezielte Umsetzung des K_2ReCl_6 . Die Hydrolyse und Kinetik des Ligandenaustauschs von K_2ReX_6 ($X = Cl, Br$) ist untersucht ^[160]. Danach findet eine Aquotisierung gemäß folgender Gleichung statt:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Austausch des ersten Liganden. Zur Synthese wird der jeweilige Ligand im Überschuß eingesetzt und in sauerstofffreiem C_2H_5OH gelöst. Das K_2ReCl_6 wird in wenig entgastem H_2O gelöst, das vorher mit HCl angesäuert wird ($pH = 5$). Die Ligandenlösung wird langsam zuge- tropft. Mit diesem Vorgehen ist gewährleistet, daß das K_2ReCl_6 stets in saurer Lösung ist, womit die Hydro- lyse zu $ReO_2 \cdot aq$ als Konkurrenzreaktion verhindert wird und ein Austausch der Aquoliganden gegen die cyclischen Triamine erfolgen kann. Ferner ist gewähr- leistet, daß unter diesen pH -Bedingungen kein Ligand- trihydrochlorid ausfällt. In der homogenen Lösung set- zen sich die gelben Produkte nach einiger Zeit ab und müssen sofort isoliert werden.

Erfolgen die Umsetzungen an der Luft, so entstehen die Verbindungen $[LReCl_3](ReO_4)$ ($L = tacn, Me_3tacn$). Es wurden noch andere Synthesemöglichkeiten erprobt, die zwar nicht erfolgreich waren, aber doch erwähnt werden sollen:

3. In Gegenwart der cyclischen Liganden wurde versucht, das $KReO_4$ zu reduzieren. Als Reduktionsmittel wurden u. a. $Sn(II)$ und $N_2H_4 \cdot H_2O$ eingesetzt. Bei Verwendung von $Sn(II)$ wurde ein weißes Produkt isoliert. Das IR-Spektrum zeigt, daß die cyclischen Liganden koordinativ gebunden sind; die Metallanalysen beweisen aller- dings, daß sich kein Re in den Verbindungen befindet, so daß es sich wohl um Sn -Komplexe handelt, die nicht näher untersucht wurden.
4. Da bei zahlreichen Versuchen mit K_2ReCl_6 $ReO_2 \cdot aq$ als Hydrolyseprodukt anfiel, wurde auch dieses als Aus- gangsverbindung eingesetzt. Das Hydrolyseprodukt enthält kationische Verunreinigungen und ist oxida- tionsempfindlich. $ReO_2 \cdot aq$ kann ohne Zersetzung zu Perrhenat nicht mehr in Lösung gebracht werden. Bei Erhitzen von $ReO_2 \cdot aq$ im Rückfluß mit den Liganden in H_2O löst sich der Niederschlag langsam auf. Es ent-

steht eine klare Lösung, aus der allerdings die gewünschten Produkte nicht isoliert werden können.

Die IR-Spektren der Komplexe $[\text{LReCl}_3]\text{X}$ ($\text{L} = \text{tacn}$, Me_3tacn ; $\text{X} = \text{Cl}$, ReO_4) zeigen im Bereich von 3300 bis 1000 cm^{-1} die für die Liganden tacn und Me_3tacn charakteristischen Banden. Im FIR-Bereich soll eine relativ starke Bande bei 340 cm^{-1} liegen, die der (ReCl) -Valenzschwingung zugeordnet wird, aber wegen des gerätebedingten Meßbereichs nicht ermittelt werden konnte ^[165]. Zudem enthalten die Spektren der Verbindungen $[\text{LReCl}_3](\text{ReO}_4)$ ($\text{L} = \text{tacn}$, Me_3tacn) die für das tetraedrische Perrhenat charakteristischen (ReO) -Schwingungen bei 930 und 913 cm^{-1} ^[161,162]. Die (ReO) -Schwingungen bei 314 und 305 cm^{-1} sind im verfügbaren Meßbereich nicht sichtbar.

Monomere Re(IV) -Verbindungen zeigen magnetische Momente in der Größenordnung von 3,1 bis 3,7 B. M. ^[165]. Der spin-only-Wert für ein d^3 -System beträgt 3,87 B. M. bei 298 K. Die gefundenen niedrigeren Werte werden durch starke Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Die Komplexe $[\text{LReCl}_3]\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{tacn}$, Me_3tacn) sind paramagnetisch und zeigen lineare Abhängigkeit des reziproken Wertes der Suszeptibilität χ von der Temperatur. Es wurden folgende magnetische Momente ermittelt:

$[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{Cl}$	$\mu_{\text{eff}} = 3,41 \text{ B. M. (293 K)}$
$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{Cl}$	$\mu_{\text{eff}} = 3,65 \text{ B. M. (293 K)}$

Die hergestellten Komplexe sind nur einige Zeit luftstabil und müssen unter Argon aufbewahrt werden. Sie sind unlöslich in organischen Lösungsmitteln wie CH_3CN , DMF, CH_3OH , lösen sich aber ausgezeichnet in H_2O , wobei sie schon nach kurzer Zeit zum schwarzbraunen $\text{ReO}_2 \cdot \text{aq}$ hydrolysieren. In saurer wäßriger Lösung ($\text{pH} = 5$) sind sie ebenfalls nur kurze Zeit beständig; bei $\text{pH} < 5$ erfolgt eine sofortige Protonierung der cyclischen Triamine, und es können die grünen Verbindungen $[\text{L}]^{2+}[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ($\text{L} = \text{tacn}$, Me_3tacn) mit kationisch gebundenen Liganden isoliert werden. Da bisher kein geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde, konnten

keine weiteren Reaktionen mit den Verbindungen erfolgen. Die Komplexe sind so instabil, daß es nicht möglich war, ein UV/VIS-Spektrum der Lösungen zu messen. Die Festkörper-Reflexionsspektren der Komplexe zeigen 4 Maxima bei 650, 716, 1065 und 1113 nm.

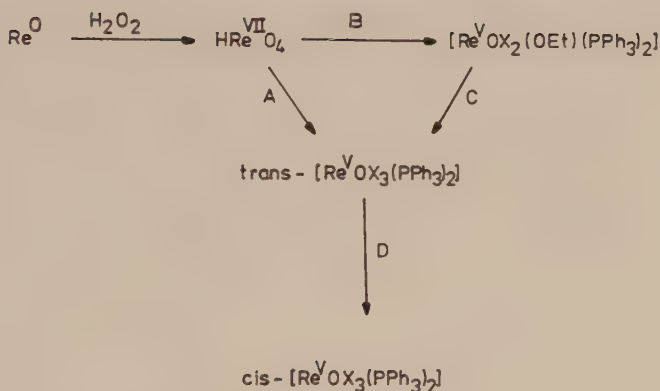
Nach vielen erfolglosen Experimenten gelang es, neue Re(IV)-Komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden in analysenreiner Form herzustellen. Wegen ihrer Instabilität sind diese Verbindungen nicht als Ausgangsverbindungen zur Synthese anderer Re-Komplexe geeignet. Sie können aber als bisher nicht beschriebene Beispiele für Re(IV)-Komplexe mit tridentat koordinierten Stickstoffliganden angesehen werden.

4 Die Re(V)-Oxodihalogenverbindungen [(tacn)ReOX₂]X

Rhenium bildet in der Oxidationsstufe +V vorwiegend oktaedrische Komplexe des Typs ReOX₅²⁻, ReOX₃L₂ und ReNX₃L₂ (X = Halogenide, L = einzählige Liganden), in denen das Metallzentrum Mehrfachbindungen zum Sauerstoff bzw. Stickstoff ausbildet [165]. Vereinzelt liegt in Re(V)-Monooxokomplexen eine siebenfache Koordination des Metallzentrums vor; z. B. existieren von den Verbindungen [ReOCl₃(TDPME)] und [ReOCl₃(TAS)] jeweils zwei Isomere, in denen die tridentaten Phosphor- bzw. Arsenliganden entweder zwei- oder dreizählig koordinieren und das Re damit die Koordinationszahl 6 bzw. 7 erhält [97].

Ferner sind eine Reihe von oktaedrischen Re(V)-Monooxokomplexen mit bifunktionellen, dreizähligen Schiffsche-Basen-Liganden beschrieben, die das Metallzentrum meridional umgeben [176-178,184]. Erst kürzlich gelang Herrmann und Mitarbeitern die Darstellung der pseudotetradrischen Komplexe CpReOX₂ (X = F, Cl, Br, I), die sich als Ausgangsverbindungen für weitere interessante Re-Verbindungen eignen [182]. Re(V)-Monooxokomplexe mit facial koordinierten, dreizähligen Stickstoffliganden sind bisher nicht beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Komplexe [(tacn)ReOX₂]X (X = Cl, Br, I) dargestellt. Als Ausgangsverbindungen sind die Komplexe [Bu₄N]ReOX₄ und [ReOX₃(PPh₃)₂] (X = Cl, Br, I) geeignet, die aus metallischem Re hergestellt werden, das zunächst mit H₂O₂ zur Perrheniumsäure oxidiert wird [156]. Zur Herstellung von trans-[ReOCl₃(PPh₃)₂] wird die HReO₄-Lösung direkt mit HCl und PPh₃ in C₂H₅OH umgesetzt. Im Falle der Bromo- und Jodoverbindung entstehen auf diesem Wege zunächst die Alkoxy-Dihalogenverbindungen [ReOX₂-(OEt)(PPh₃)₂], die dann in CH₂Cl₂ mit HX zu den entsprechenden trans-Trihalogenverbindungen umgesetzt werden, die sich wiederum durch Erhitzen im Rückfluß in Aceton in die cis-Komplexe überführen lassen [166].



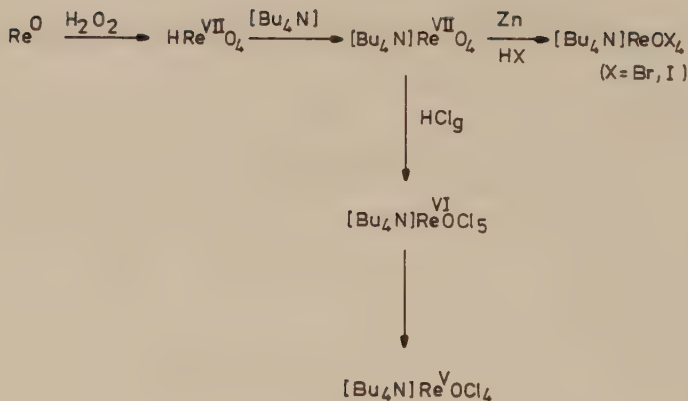
A = PPh_3 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

B = PPh_3 , HX , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (X = Br, I)

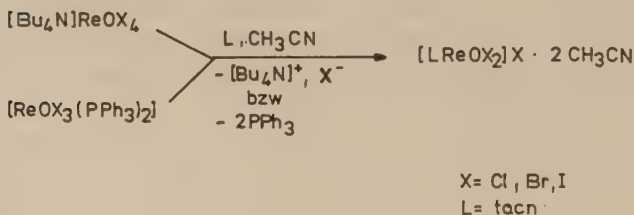
C = HX , CH_2Cl_2 (X = Cl, Br, I)

D = refluxieren in Aceton

Die Ausgangsverbindung $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReOCl}_4$ lässt sich am besten durch Reduktion von ReO_4^- mit HCl_4 in CHCl_3 oder in einer Essigsäure/Essigsäureanhydrid-Lösung herstellen [167,168]. Der dabei zunächst entstehende Re(VI) -Komplex $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReOCl}_5$ setzt sich an der Luft zur gewünschten gelben Re(V) -Verbindung um. Die Bromo- und Jodverbindungen wurden durch Reduktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReO}_4$ mit Zink in Gegenwart von HX hergestellt [169].



Die Umsetzung der Verbindungen $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReOX}_4$ bzw. $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ mit dem tacn-Liganden in CH_3CN ergibt die Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{X} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Da die Ausgangsverbindungen sehr leicht zu $\text{ReO}_2 \cdot \text{aq}$ hydrolysieren, müssen die Reaktionen in getrocknetem und frisch destilliertem CH_3CN unter Argon erfolgen. Nach kurzer Zeit setzen sich dunkelgrüne, voluminöse Niederschläge in den Reaktionslösungen ab.



Die Verbindung $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\text{ReOCl}_5$, die durch Reduktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReO}_4$ in HCl mit HI als Reduktionsmittel hergestellt wird [170], eignet sich unter den obengenannten Bedingungen

gen ebenfalls zur Darstellung des Chlorokomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{OCl}_2)\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$.

Die tacn -Halogenokomplexe sind instabil und müssen unter Argon aufbewahrt werden. Sie sind in polaren Lösungsmitteln wie H_2O und CH_3OH löslich, zersetzen sich aber schon nach kurzer Zeit beim Stehenlassen an der Luft. Die Elementar- und Metallanalysen bestätigen die Summenformel $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{OCl}_2)\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$. Damit in Einklang stehen die in CD_3OD gemessenen ^1H -NMR-Spektrum, die für die Methylenprotonen des cyclischen Triamins ein Multiplett bei $\delta = 2,90$ - $3,70$ und ein Singulett bei $\delta = 3,10$ für die Methylprotonen des im Kristallverband befindlichen Acetonitrils zeigen. Die drei Signale für die NH -Protonen des cyclischen Liganden liegen in einem Bereich von $\delta = 5,20$ - $6,90$.

Durch Umkristallisieren der Komplexe in entgastem CH_3OH werden die CH_3CN -Solvensmoleküle abgespalten, und die dunkelgrünen Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{X}$ können isoliert werden. ^1H -NMR-Messungen in CD_3OD zeigen die für den cyclischen Liganden typischen Signale.

Die IR-Spektren weisen neben den Ligandenbanden eine für die (ReO) -Einheit typische Streckschwingung auf. Diese Bande zeigt, wie zu erwarten, eine leichte Verschiebung in Abhängigkeit vom Liganden X . Tabelle 1 enthält die ermittelten Werte; zum Vergleich ist die Lage der (ReO) -Streckschwingung einiger in der Literatur beschriebenen Re(V) -Monooxo-komplexe aufgeführt.

Tabelle 1

IR-Daten der Komplexe [(tacn)ReOX₂]X (X = Cl, Br, I) und Vergleich mit einigen Re(V)-Oxokomplexen

Verbindung	$\nu(\text{ReO})$ [cm ⁻¹]	Lit.
[(tacn)ReOCl ₂]Cl	940	
[(tacn)ReOBr ₂]Br	930	
[(tacn)ReOI ₂]I	925	
[ReOCl ₃ (py) ₂]	966	[181]
[ReOCl ₃ ((PPh ₃) ₂)]	969	[181]
[ReOCl(OEt)(PPh ₃) ₂]	950	[174]
[ReOI ₂ (OReO ₃)(PPh ₃) ₂]	945	[172]

Die (ReO)-Valenzschwingungen befinden sich in IR-Spektren von Re(V)-Monooxokomplexen allgemein in einem Bereich von 945 - 985 cm⁻¹ und belegen die hohe Bindungsordnung für die ReO-Bindung [175,181]. Verglichen mit den Literaturwerten sind die (ReO)-Valenzschwingungen der tacn-Komplexe zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Da der tacn-Ligand ein reiner σ -Donor ist, wird die Elektronendichte am Metallzentrum erhöht, was zu einem Absinken der $\nu(\text{ReO})$ führt, während andererseits in den in Tabelle 1 aufgeführten Re(V)-Monooxokomplexen π -Akzeptoren wie PPh₃ für einen Rückbindungseffekt und somit für eine Verschiebung der $\nu(\text{ReO})$ zu höheren Wellenzahlen sorgen.

Die Magnetmessungen zeigen für alle drei tacn-Komplexe ein rein diamagnetisches Verhalten, was allgemein für Re(V)-Monooxokomplexe beschrieben ist [165,166,170]. Theoretisch sollte man für Re(V)-Komplexe, also für d²-Systeme einen entsprechenden Paramagnetismus erwarten. Der Diamagnetismus kann durch die hohe Bindungsordnung der ReO-Bindung erklärt werden. Röntgenstrukturanalysen von Re(V)-Oxokomplexen zeigen für Doppelbindungen und Dreifachbindungen charakteristische ReO-Bindungsabstände zwischen 1,70 und 1,86 Å [172,179,179,182]. Das Re-Zentrum geht mit einem sp³d²-Hybridorbital eine σ -Bindung mit dem p_z-Orbital des Sauerstoffs ein. Ferner ist die Ausbildung von zwei π -

Bindungen zwischen dem p_x - und p_y -Orbital des Sauerstoffs und den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Metalls möglich. Dies bewirkt eine tetragonale Verzerrung des Oktaeders. Die Energie der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale wird angehoben, die des d_{xy} -Orbitals gesenkt. Es kommt zur Spinpaarung der beiden d-Elektronen im d_{xy} -Orbital und somit zu dem beschriebenen diamagnetischen Verhalten der Komplexe.

Die in CH_3OH vermessenen UV/VIS-Spektren der tacn -Komplexe zeigen zwei Absorptionsbanden, die sich in der Reihenfolge der Liganden $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ geringfügig in den längerwelligen Bereich verschieben. Die ermittelten Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 2 aufgeführt. In der Literatur sind für tetragonal verzerrte, sechsfach koordinierte Re(V) -Oxo-Verbindungen neben MLCT-Banden ebenfalls zwei Absorptionsbanden beschrieben, die d-d-Übergängen zugeordnet werden [166,171] .

Tabelle 2

UV/VIS-Daten der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{X}$

(λ_{max} in [nm] / ϵ in [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])

$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl}$	374 (101) / 548 (55)
$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br}$	388 (95) / 555 (47)
$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I}$	396 (89) / 561 (50)

Um zu prüfen, wie sich die Verbindungen bezüglich einer Oxidation oder Reduktion verhalten, wurden die Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{PF}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) elektrochemisch vermessen. Dazu wurden die cyclischen Voltammogramme in 0,1 N TBA- $\text{PF}_6/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung an der GC-Elektrode im Potentialbereich von -1,4 bis +1,4 V vs Ag/AgCl aufgenommen. Alle drei Komplexe sind in diesem Bereich elektrochemisch aktiv und zeigen im Reduktionsbereich einen irreversiblen und einen reversiblen Übergang. Die Peakpotentiale $E_{\text{p,red1}}$ des irreversiblen Schrittes und die formalen Redoxpotentiale E^f des reversiblen Elektronentransfers sind bei allen tacn -Halogenokomplexen ähnlich und lassen keinen Trend erkennen. Peak-

potentiale, formale Redoxpotentiale und einige diagnostische Kriterien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Elektrochemische Daten der Komplexe [(tacn)ReOX₂]/PF₆

Medium: 0,1 N TBAPF₆/CH₃OH

Verbindung	X = Cl	X = Br	X = I
E _{p,red1} ^{a)}	-1,41	-1,40	-1,45
E ^t ^{a)}	-1,68	-1,66	-1,65
ΔE _p [mV]	120	80	90
c.f.(red) ^{b)}	68	56	71
I _{pr} /I _{ph}	0,98	1,01	1,03

^{a)} in [V] vs Fc⁺/Fc; v = 100 mV·s⁻¹; T = 25 °C

^{b)} in [μA·V^{-1/2}·s^{1/2}·mmol⁻¹·L]

Abbildung 1 zeigt exemplarisch das cyclische Voltammogramm der Verbindung[(tacn)ReOCl₂]/PF₆.

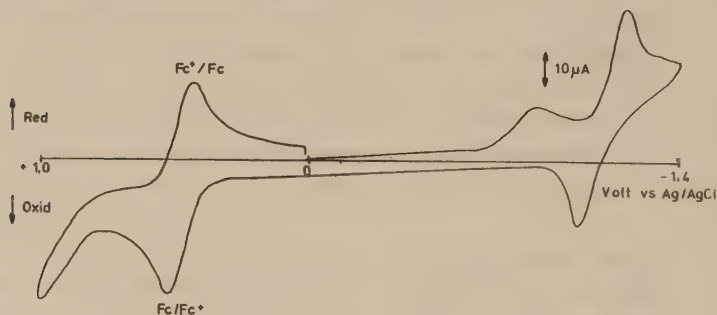


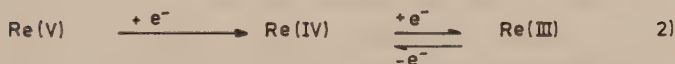
Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm des Komplexes [(tacn)ReOCl₂]/PF₆

in CH₃OH; v = 100 mV·s⁻¹

Eine Interpretation des cyclischen Voltammogramms ist schwierig, da der irreversible Übergang E_{p,red1} sowohl eine chemische Reaktion als auch einen Elektronenübergang an-

gen kann. Beide möglichen Vorgänge sollen durch die Gleichungen 1) und 2) beschrieben werden:



Gleichung 1) zeigt, daß die Komplexe nach einer chemischen Reaktion reversibel zu Re(IV) reduziert werden können. Laut Gleichung 2) werden die Verbindungen zunächst in einem irreversiblen Schritt in Re(IV)-Komplexe überführt, die wiederum reversibel zu Re(III)-Verbindungen reduziert werden. Naßchemisch erbrachten Reduktionsversuche mit den Komplexen bisher keinen Erfolg. In der Literatur sind allerdings zahlreiche Darstellungsmethoden von Re(III)-Komplexen beschrieben, die von Re(V)-Verbindungen ausgehen [171, 173, 193], so daß die Reduktion der tacn-Halogenokomplexe nach Gleichung 2) durchaus wahrscheinlich erscheint.

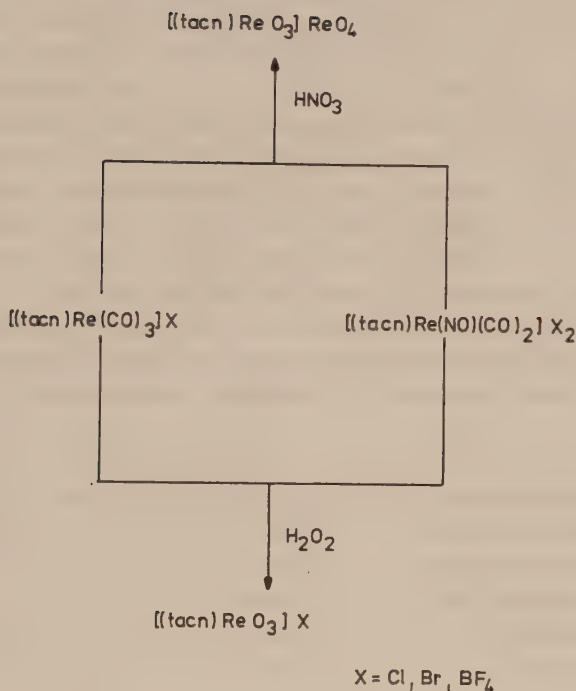
5 Der Re(VII)-Trioxokomplex $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$

5.1 Synthese und Charakterisierung

Die Chemie der Oxo-Komplexe des Re(VII) wird durch das tetraedrische ReO_4^- -Ion geprägt. Es sind nur einige oktaedrische Verbindungen bekannt, wie z. B. Re_2O_7 und der Komplex $[\text{ReO}_3\text{Cl}(\text{bpy})]$ [197] .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit den Komplexen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ oxidative Decarbonylierungsreaktionen durchgeführt, die als stabile Endprodukte die Re(VII)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ergeben. Die metallorganische Spezies $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{ReO}_3$ ist ebenfalls durch oxidative Decarbonylierung des entsprechenden Tri-carbonylkomplexes erhältlich [196,199,190,196] . Die Oxidationsstufe des Metallzentrums ändert sich um sechs Einheiten; die $[(\text{Me}_5\text{Cp})\text{Re}]$ - bzw. $[(\text{tacn})\text{Re}]$ -Einheit bleibt völlig stabil. Ähnliche Ergebnisse liefert die oxidative Decarbonylierung der Komplexe $[(\text{tacn})\text{M}(\text{CO})_3]$ und $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{M}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Ein neuer Syntheseweg für diese M(VI)-Trioxokomplexe wurde erst kürzlich beschrieben [200] .

Für die Umsetzung der genannten Re-tacn-Komplexe eignen sich entweder halbkonzentrierte HNO_3 oder Perhydrol-Lösung. Bei Verwendung von HNO_3 kommt es zur teilweisen Zersetzung der Ausgangsverbindungen, wobei der Komplex $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ mit einem Perrhenat-Anion entsteht. Die oxidative Decarbonylierung mit H_2O_2 ist die beste Darstellungsmethode und führt in guten Ausbeuten zur Bildung der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4$).



Der Komplex $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ReO}_4, \text{Cl, Br, BF}_4$) ist luftstabil und unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Umkristallisieren aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen liefert große farblose Kristalle.

Das IR-Spektrum von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ weist neben den typischen Ligandenschwingungen (Re=O)-Banden auf. Für das tetraedrische ReO_4 -Ion sind für KReO_4 (ReO)-Valenzschwingungen bei 930 und 913 cm^{-1} und (OReO)-Deformationsschwingungen bei 305 und 314 cm^{-1} beschrieben [181,206]. Für den Trioxokomplex sind wegen der lokalen C_{3v} -Symmetrie symmetrische ($\nu_s(\text{MO}_3), \text{A}_1$) und antisymmetrische (ν_{as} -

(MO_3),E). Valenzschwingungen sowie symmetrische ($\delta_s(\text{MO}_3)$, A_1) und antisymmetrische ($\delta_{as}(\text{MO}_3)$,E) Deformationsschwingungen erlaubt. Die ersten beiden Banden werden allgemein in einem Bereich von 870–950 cm^{-1} , die letzten beiden bei ca. 300 cm^{-1} erwartet [195]. Im IR-Spektrum des $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ -Komplexes überlagern sich die (ReO)-Banden des Perrhenat-Anions und der Trioxo-Einheit; zwei breite $\nu(\text{Re}=\text{O})$ befinden sich bei 955 und 930 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen um 300 cm^{-1} konnten wegen des gerätebedingten Meßbereichs nicht ermittelt werden. In den Komplexen $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4$) sind die $\nu(\text{Re}=\text{O})$ zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegen bei 920 und 945 cm^{-1} . Das Massenspektrum von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ erlaubt eine einfache Interpretation des Fragmentierungsschemas der Verbindung. Die wichtigsten Angaben sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1

Fragmentionen von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ im Massenspektrum

Fragmention	m/e
$[(\text{tacn})\text{ReO}_3]^{2+}$	364
$[(\text{tacn})\text{ReO}_2]^{4+}$	348
$[\text{ReO}_2]^{4+}$	219
$[(\text{tacn})]^+$	129

Mit einem Einkristall der Verbindung $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [26].

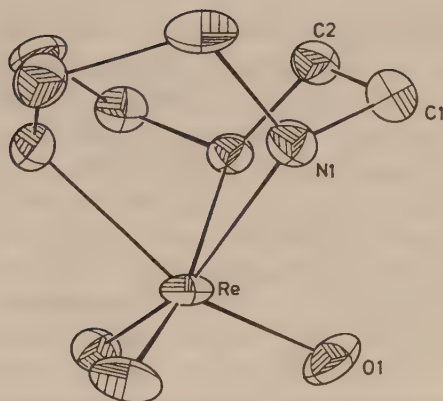


Abbildung 1

Molekulare Geometrie des Kations $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]^+$

Die Kristalle enthalten das kationische $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]^+$ mit C_3 -Symmetrie und unkoordinierte Chloridionen. Das Re-Zentrum befindet sich in stark verzerrter oktaedrischer Umgebung von drei facial koordinierten Stickstoffatomen des cyclischen Triamins und den drei facial koordinierten Oxo-Liganden. Tabelle 2 zeigt die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel.

Tabelle 2

Bindungsabstände und -winkel im Kation $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]^+$

Re-O1	1,756 Å	N1-C1	1,473 Å
Re-N1	2,197 Å	N1-C2	1,480 Å
		C1-C2	1,567 Å
O1-Re-O1A	102,7°	O1-Re-N1B	161,0°
O1-Re-N1	89,6°	O1-Re-N1A	88,0°
N1A-Re-N1B	76,5°	N1-Re-N1B	76,4°
Re-N1-C1	144,4°	Re-N-C2A	107,3°
C1-N1-C2A	113,7°	N1-C1-C2	110,0°
N1A-C2-C1	106,9°		

Der Re-Sauerstoffabstand beträgt 1,756 Å und weist auf eine Doppelbindung hin. Vergleichbare Werte sind für das dimere Molekül $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$ beschrieben, das sich aus einem verzerrten tetraedrischen ReO_4^- und oktaedrischen $[\text{ReO}_3-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ mit linearer Oxo-Brücke zusammensetzt [199] und einen terminalen ReO-Abstand für den oktaedrischen Teil von 1,75 Å zeigt. Der gleiche Abstand wurde für die Verbindung $[\text{Re}_2\text{O}_7(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ ermittelt [197]. Für den Komplex $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{ReO}_3$ konnte wegen Zwillingskristallbildung bisher nur eine "vorläufige" [189] Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die (Re=O)-Abstände liegen danach bei 1,70 Å [186,189]. Der mittlere Re-Ligandstickstoff-Abstand beträgt für das Re(VII)-tacn-System 2,197 Å und weist auf einen trans-Einfluß der terminalen Oxogruppen hin.

Da der cyclische Ligand durch die doppelt gebundenen Sauerstoffatome sterisch beeinflusst wird, weichen die N-Re-N-Winkel der Stickstoffatome in cis-Stellung mit $76,5^\circ$ beachtlich vom idealen Oktaederwinkel ab. Die O-Re-O-Winkel sind mit $102,7^\circ$ dementsprechend aufgeweitet, was auf die kurzen ReO-Abstände zurückzuführen ist und somit auf das Bestreben, den größtmöglichen Winkel zwischen den Sauerstoffatomen zu erreichen.

Die röntgenographischen Daten sind mit denen für die Verbindung (dien) MoO_3 vergleichbar [201]. Die Geometrie der MoO_3N_3 -Einheit ergibt einen N-Mo-N-Winkel von 75° , O-Mo-O-Winkel von 106° , Mo=O-Abstände von 1,736 Å und Mo-N-Abstände von 2,324 Å.

Abbildung 2 zeigt, daß die Moleküle $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ in hexagonal dicht gepackten Schichten vorliegen, die sowohl die Kationen als auch die Anionen enthalten.

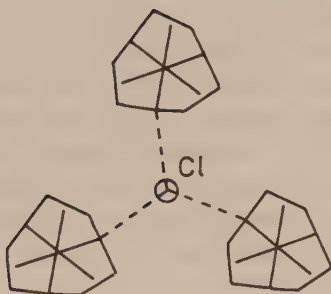


Abbildung 2

Packungsdiagramm einer Schicht $[(tacn)ReO_3]^+$ -Kationen und eines Cl^- -Anions (entlang der C-Achse betrachtet); die Oxo-Liganden sind nicht aufgeführt.

Ein Chloridion bildet drei $NH \cdots Cl$ -Brückenbindungen zu jeweils einem cyclischen Triamin aus, so daß ein Chloridion von drei cyclischen Liganden umgeben ist. Solche Brückenbindungen erfolgen an jeder NH -Gruppe, so daß sich auch um die cyclischen Liganden jeweils drei Chloridionen gruppieren. Der $N \cdots Cl$ -Abstand beträgt 3,167 Å.

5.2 Die deprotonierte Spezies [(tacn)-ReO₃]

Die in Kapitel 5.1 beschriebene farblose Verbindung [(tacn)-ReO₃]X ist in wäßrigen Lösungen wochenlang stabil; in alkalischem Milieu (pH > 7) erfolgt eine sofortige Gelbfärbung. Der luftstabile, gelbe, diamagnetische [(tacn)-ReO₃]-Amid-Komplex mit einem monodeprotonierten tacn-Liganden wurde in analysenreiner Form synthetisiert.

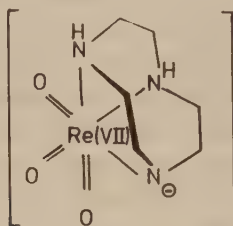
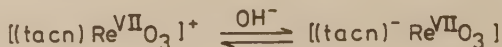


Abbildung 1

Struktur des Re(VII)-Amidkomplexes

Deprotonierungsreaktionen des tacn-Liganden sind an Pt- und Fe-Komplexen durchgeführt worden. Die Verbindung [(tacn)(tacn)-Pt(IV)]I₃ wurde isoliert ^[202], die Spezies [(tacn)(tacn)-Fe(III)]²⁺ konnte in Lösung nachgewiesen werden ^[203].

Die Deprotonierung des Liganden in [(tacn)ReO₃]Br erfolgte mit konzentrierter NH₃-Lösung. Beim Stehenlassen der ammoniakalischen Reaktionslösung an der Luft oder beim Ansäuern entstand wieder völlig reversibel die Ausgangsverbindung.



Das IR-Spektrum zeigt neben den typischen Ligandenbanden stark aufgespaltene breite (ReO)-Valenzschwingungen, die sich im Bereich von 840-920 cm^{-1} befinden und sich daher von den beiden (ReO)-Schwingungen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]\text{X}$ unterscheiden (920 und 945 cm^{-1} ; s. Kap. 5.1). Dies kann folgendermaßen erklärt werden:

Durch die Deprotonierung liegt ein Amin-Stickstoff des koordinierten cyclischen Triamins in einer sp^2 -Hybridisierung vor, wodurch ein p-Orbital zur π -Bindung mit einem t_{2g} -Orbital des Metallzentrums zur Verfügung steht. Die Elektrophilie des zum Amid-Stickstoff trans-ständigen Sauerstoffatoms wird vom elektropositiven Re-Zentrum weniger stark angezogen, woraus eine (ReO)-Bindungsverlängerung resultiert, was ein Absinken der $\nu(\text{ReO})$ zu tieferen Wellenzahlen bewirkt. Entsprechend kommt es zur Verkürzung der Re-Amid-Bindung. Da die (ReO)-Bindungslängen zu den übrigen Oxo-Liganden unverändert bleiben, tritt die beobachtete Aufspaltung der $\nu(\text{ReO})$ ein.

Das Massenspektrum zeigt den M^+ -Peak bei 363 m/e und bestätigt damit die monomere Natur der Verbindung. Das in $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ vermessene ^1H -NMR-Spektrum enthält ein Multiplett für die Methylenprotonen des cyclischen Triamins bei $\delta = 2,90\text{-}3,81$, das verglichen mit dem Multiplett für die CH_2 -Protonen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\delta = 3,05\text{-}3,52$) eine Verbreiterung und starke Feinaufspaltung aufweist.

Das in 0,1 N NaOH vermessene UV/VIS-Spektrum zeigt eine Absorptionsbande bei 303 nm ($\epsilon = 3206 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Die Existenz dieser Charge-Transfer-Bande ist pH-abhängig; sie verschwindet beim Ansäuern, so daß sie durch eine Veränderung des gesättigten Amin-Makrocyclus entsteht. Unter Ausbildung eines π -Systems am koordinierten Amin-Stickstoff erfolgt eine $\text{d}\pi\text{-p}\pi$ -Wechselwirkung mit dem Metallzentrum. Das starke Absorptionsmaximum des Amidkomplexes ist als LMCT- (Ligand-to-Metal Charge Transfer) Übergang aufzufassen [203,204]. Im angeregten Zustand ist ein ungepaartes Elektron am Stickstoff lokalisiert (Aminylradikal-Komplex),

was besonders dann eintritt, wenn der Ligand leicht ein Elektron zur Verfügung stellen kann [203] .

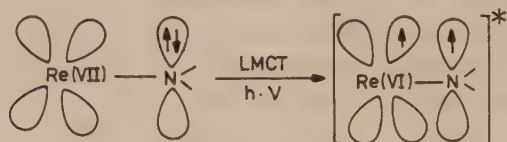


Abbildung 2

LMCT-Übergang des Amidkomplexes zum Aminylkomplex der deprotonierten Verbindung

Bei der Bildung von $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ wurde potentiometrisch ein Proton pro Molekül titriert. Das beweist, daß eine monodeprotonierte Spezies vorliegt. Die pK -Wert-Bestimmung erfolgte potentiometrisch und spektralphotometrisch.

Zur potentiometrischen Bestimmung wurden in 30 mL 0,1 N KCl-Lösung $1,2 \cdot 10^{-3}$ M $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$ gelöst und mit 2 N NaOH titriert.

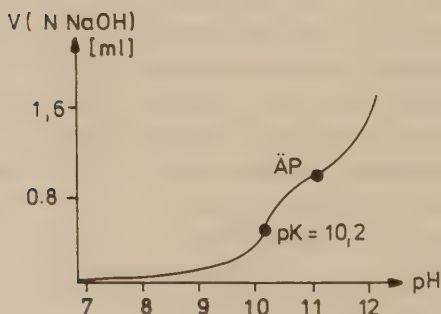
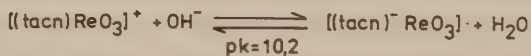


Abbildung 3

pK-Wert-Bestimmung durch Potentiometrie

Zur spektralphotometrischen Bestimmung des pK -Wertes wurde der Komplex $[(tacn)ReO_3]Br$ in Puffersystemen mit verschiedenen pH -Werten (pH 7-14) gelöst. Die optische Dichte wurde bei 303 nm als Funktion des pH -Wertes ermittelt. Der Komplex ($[Komplex] = 6 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} M) wurde in den Pufferlösungen gelöst und in 1 cm-Küvetten vermessen. Der pK -Wert liegt bei 10,5 und steht in Einklang mit dem potentiometrisch ermittelten Wert.

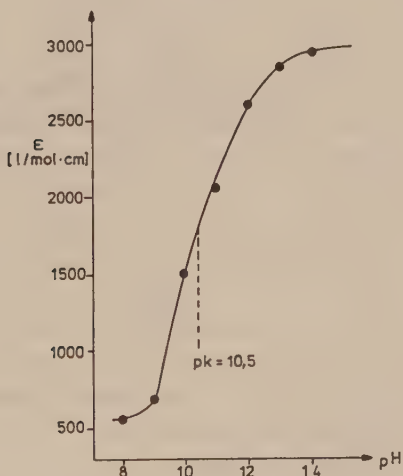


Abbildung 4

Spektralphotometrische pK -Wert-Bestimmung

Für die Deprotonierung des $[(tacn)_2Fe(III)]^{3+}$ -Systems wurde ein pK -Wert von 11,4 bestimmt [203]. Da das $Re(VII)$ verglichen mit dem $Fe(III)$ in einer höheren Oxidationsstufe vorliegt, zieht es die an das Metall gebundenen Elektronenpaare der Stickstoffatome des $tacn$ -Liganden stärker an, wodurch die NH -Wasserstoffatome im Re - $tacn$ -Komplex leichter abgespalten werden können, was in dem kleineren pK -Wert zum Ausdruck kommt.

5.3 Elektrochemische Messungen

Die Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ wurden cyclovoltammetrisch vermessen. Beide Verbindungen zeigen ein identisches elektrochemisches Verhalten. Die Messungen erfolgten an der Pt-, Au-, Hg- und GC-Elektrode in organischem und wäßrigem Medium. In 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN-Lösung zeigte sich an der Au- und an der Pt-Elektrode in einem Potentialbereich von 0 bis -2,0 V vs Ag/AgCl ein irreversibler Reduktionsübergang mit einem Maximum bei -0,85 V vs Fc'/Fc.

Beide Verbindungen wurden in wäßrigem Medium unter Verwendung verschiedener Puffersysteme in einem pH-Bereich von 6 bis 13 vermessen. Die Herstellung der Pufferlösungen erfolgte nach bekannten Vorschriften ^[205]. Die Messungen wurden in einem Potentialbereich von 0 bis -1,5 V vs Ag/-AgCl durchgeführt.

Die bei pH 6 und pH 7 aufgenommenen cyclischen Voltammogramme zeigen zwei irreversible Übergänge mit Maxima bei -0,58 und -1,03 V vs NHE (s. Abb. 1). Bei pH $\geq$ 8 ändert sich die Form der cyclischen Voltammogramme. Sie weisen einen irreversiblen und einen quasi-reversiblen Ladungstransfer auf (s. Abb. 2). Bei pH 13 erfolgt ein irreversibler und ein reversibler Übergang (s. Abb. 3).

Elektrochemisches Verhalten und Potentiale weichen bei Messung an unterschiedlichen Arbeitselektroden nur unwesentlich voneinander ab, so daß exemplarisch die Ergebnisse für die cyclovoltammetrischen Messungen an der GC-Elektrode diskutiert werden.

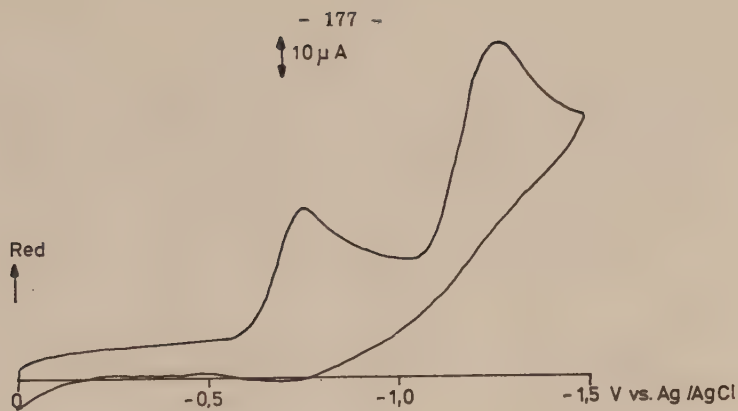


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ bei pH 7 (GC-Elektrode)

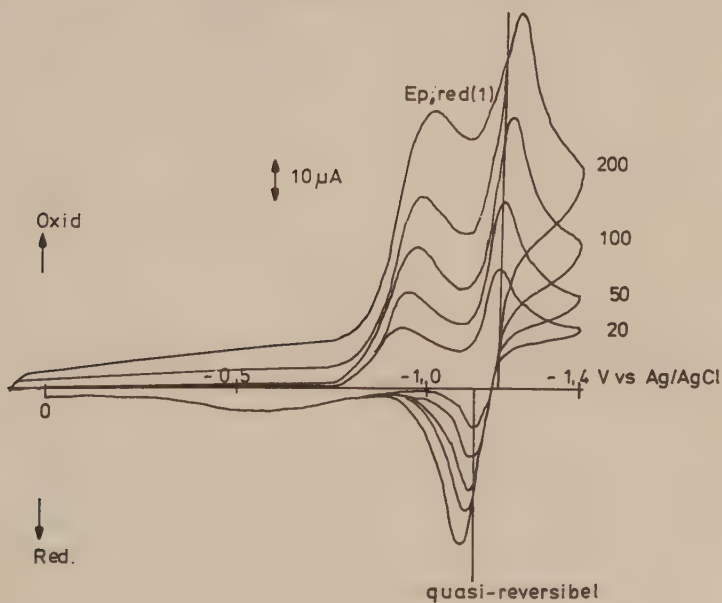


Abbildung 2

Cyclisches Voltammogramm der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ bei pH 12 (GC-Elektrode)

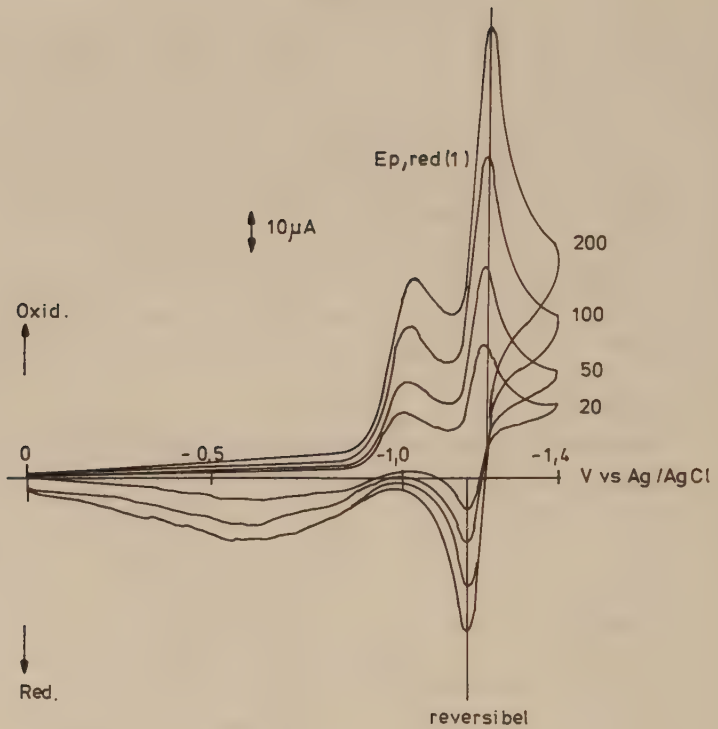


Abbildung 3

Cyclisches Voltammogramm der Komplexe $[(tacn)ReO_3]BF_4$ und $[(tacn)-ReO_3]$ bei pH 13 (GC-Elektrode)

Die Messungen im alkalischen Medium zeigen nicht nur einen neuen quasi-reversiblen bzw. reversiblen Ladungstransfer, sondern auch eine pH-Abhängigkeit. Bei $pH \geq 8$ wandert $E_{p,red1}$ linear in den kathodischen Bereich. E^0 ist dagegen nur geringfügig pH-abhängig und verschiebt sich erst oberhalb pH 10. Tabelle 1 enthält die diagnostischen Kriterien, Abbildung 4 gibt die Auftragung $E_{p,red1}$ vs pH wieder.

Tabelle 1

Elektrochemische Daten der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ (GC-Elektrode, Scan: 50 mV/s)

pH	$E_{p,\text{red1}}^{\text{a)}$	E^f ^{a)}	ΔE_p ^{b)}	$I_{\text{pox}}/I_{\text{pred}}$
8	-0,62	-0,91	110	0,31
9	-0,64	-0,91	170	0,56
10	-0,68	-0,91	150	0,47
10,5	-0,70	-0,92	120	0,56
11	-0,70	-0,93	110	0,48
11,5	-0,74	-0,95	100	0,50
12	-0,76	-0,96	90	0,49
13	-0,82	-0,99	50	0,41

^{a)} [V] vs NHE

^{b)} [mV]

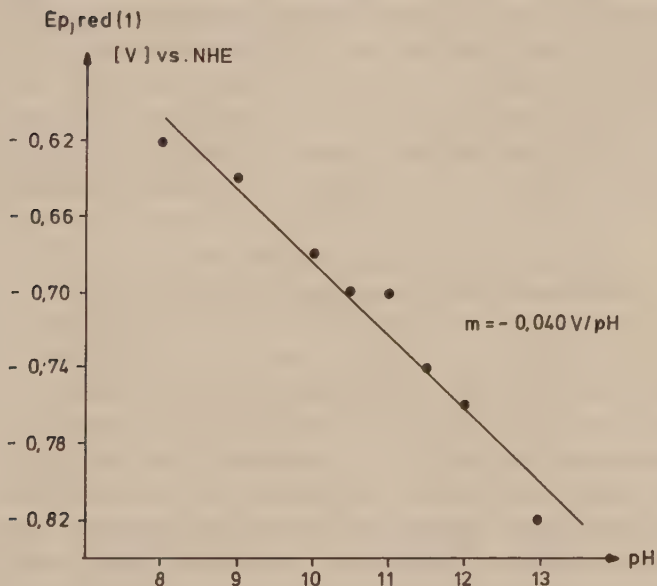


Abbildung 4

Abhängigkeit von $E_{p,\text{red1}}$ vom pH-Wert

Die diagnostischen Kriterien deuten darauf hin, daß es sich bei dem quasi-reversiblen bzw. reversiblen Ladungstransfer, der erst bei $\text{pH} \gg 8$ erfolgt, um einen Einelektronenübergang handelt. Ähnliches zeigen die elektrochemischen Untersuchungen des Komplexes $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ClO}_4$, dessen cyclische Voltammogramme bei $\text{pH} 7-9$ zwei irreversible und bei $\text{pH} > 10$ zwei reversible Übergänge aufweisen, die mit steigendem pH -Wert nicht weiter in den kathodischen Bereich wandern (s. Kap. 5.4). Das bedeutet, daß die Deprotonierung/Protonierung des tacn-Liganden in $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ / $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ nicht die Ursache für den quasi-reversiblen bzw. reversiblen Übergang ist. Die Messungen der tacn-Verbindungen ergeben eine pH -Abhängigkeit von $E_{\text{p,red1}}$ mit einer Steigung von $-0,040 \text{ V/pH}$. Mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung läßt sich aus der Steigung ermitteln, daß pro einem übertragenen Elektron auch ein NH -Proton des tacn-Liganden abgespalten wird:

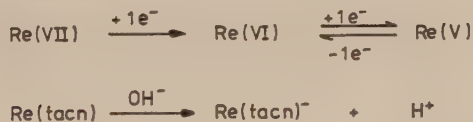
$$\begin{aligned} E &= E_0 + 0,059/n \cdot \log \{c(\text{ox}) \cdot [\text{H}^+]/c(\text{red})\} \\ &= E_0 - 0,059 \cdot (z/n) \cdot \text{pH} \\ m &= -0,040 = -0,059 \cdot (z/n) \quad z = n \end{aligned}$$

z = Anzahl der abgespaltenen Protonen

n = Anzahl der übertragenen Elektronen

Bei der in Kapitel 5.2 beschriebenen potentiometrischen Titration des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$ wurde pro Molekül ein Proton bestimmt, was eine Monodeprotonierung belegt. Aus der Steigung $m = -0,040 \text{ V/pH}$ ergibt sich, daß bei $E_{\text{p,red1}}$ pro abstrahiertem Proton ein Elektron auf das Re-Zentrum übertragen wird und somit eine irreversible Reduktion zum Re(VI) angenommen werden kann. Da die diagnostischen Kriterien zeigen, daß es sich bei dem quasi-reversiblen bzw. reversiblen Ladungstransfer um einen Einelektronenschritt handelt, erfolgt wohl bei dem ermittelten Redoxpotential E^f die Reduktion $\text{Re(VI)} \longrightarrow \text{Re(V)}$.

Das recht komplizierte cyclovoltammetrische Verhalten deutet auf eine Überlagerung mehrerer Effekte hin. Einmal findet die Deprotonierung der Liganden statt, die sich in der Wanderung von $E_{p,red1}$ mit zunehmendem pH-Wert in den kathodischen Bereich ausdrückt. Ferner weisen die irreversiblen und quasi-reversiblen bzw. reversiblen Übergänge auf die Reduktion des Re(VII) über Re(VI) nach Re(V) hin. Coulometrische Untersuchungen bei pH 12 erbrachten kein vernünftiges Ergebnis. Allerdings färbte sich die zunächst farblose Lösung erst gelb und dann grün. Das UV/VIS-Spektrum der grünen Lösungen zeigt zwei Maxima bei 401 und 548 nm. Farbe und UV-spektroskopische Daten geben wiederum einen Hinweis auf das Vorhandensein einer Re(V)-Spezies (s. Kap. 4 und 5.6). Unverständlich bleibt, warum erst im alkalischen Medium ein quasi-reversibler bzw. reversibler Einelektronenübergang erfolgt. Es bleibt zu überprüfen, welche pH-abhängige strukturelle Änderung des Komplexes bei gleichzeitiger Reduktion des Metallzentrums stattfindet. Reduktionsversuche der Ausgangsverbindungen in alkalischer Lösung blieben bisher erfolglos. Daher können für das elektrochemische Verhalten nur folgende allgemeine Gleichungen aufgestellt werden:



Wie in Kapitel 5.2 gezeigt wurde, ist die Deprotonierungsreaktion reversibel. Aus den elektrochemischen Untersuchungen ist dies nicht ersichtlich. Es wird nur deutlich, daß $E_{p,red1}$ mit zunehmendem pH-Wert in den kathodischen Bereich driftet.

5.4 N-Alkylierung und N-Benzylisierung des Liganden in $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$

Oxidative Decarbonylierungsreaktionen von Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexen, die als stabiles Endprodukt Trioxo-Rhenium(VII)-Verbindungen liefern, gelingen mit $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$. Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, handelt es sich bei $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ um einen sehr stabilen Komplex, der sich auch unter extremen Reaktionsbedingungen nicht oxidativ decarbonylieren läßt.

Um das pH-abhängige elektrochemische Verhalten von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ verstehen zu können (siehe Kapitel 5.3), wurde nach anderen Methoden gesucht, den Komplex $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ mit einem koordinierten cyclischen Triamin ohne acide NH-Protonen herzustellen und cyclovoltammetrisch zu vermessen.

Die N-Methylierung des koordinierten $(\text{tacn})\text{-}$ Liganden in $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ konnte erfolgreich durchgeführt werden. Dazu wurde die Ausgangsverbindung in DMF gelöst, mit Na_2CO_3 und CH_3I versetzt und im Rückfluß erhitzt. Im Gegensatz zum kationischen $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ ist die deprotonierte Spezies in DMF löslich und wurde daher zur Synthese eingesetzt. Unter CO_2 -Entwicklung werden die aciden NH-Protonen des Liganden unter gleichzeitiger Methylierung abgespalten. Der tacn -Ligand läßt sich an allen drei Stickstoffen methylieren. Das Kation $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]^+$ kann als Perchloratsalz ausgefällt werden.



Das IR-Spektrum des Komplexes beweist die vollständige N-Methylierung. Die (NH)-Valenzschwingung ist verschwunden, die (CH)-Schwingungen sind verglichen mit denen der Ausgangsverbindung breiter und liegen in einem Bereich von

2800 bis 2990 cm^{-1} . Die intensiven (ReO)-Valenzschwingungen der Trioxo-Einheit befinden sich bei 900 und 920 cm^{-1} .

Das in D_2O vermessene ^1H -NMR-Spektrum enthält erwartungsgemäß ein Multiplett für die Methylenprotonen des cyclischen Liganden bei $\delta = 3,10$ - $3,51$ und ein Singulett für die Methylgruppen bei $\delta = 3,60$.

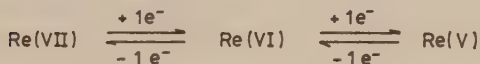
Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist zwei Signale auf bei:

$$\delta = 60,30 \quad (\text{s} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$$

$$\delta = 56,06 \quad (\text{s} / -\text{CH}_3)$$

Der Komplex $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ClO}_4$ wurde in Puffersystemen [205] (pH 6-13) an der GC-Elektrode in einem Potentialbereich von 0 bis $-1,5$ V vs Ag/AgCl vermessen. Bei pH 6-10 zeigen sich zwei irreversible Reduktionsübergänge mit Maxima bei $-0,55$ und $-1,08$ V vs NHE (s. Abb. 1). Bei pH > 10 enthalten die cyclischen Voltammogramme zwei reversible Übergänge, die bei Erhöhung des pH-Wertes nicht weiter in den kathodischen Bereich wandern. Die Peakpotentialdifferenzen liegen bei 50 bzw. 90 mV und weisen auf Einelektronenübergänge hin. Die Redoxpotentiale E^f betragen $-0,475$ und $-0,895$ V vs NHE. Da die beiden Übergänge nahe beieinander liegen, können die Basislinien nur sehr ungenau angelegt werden. Daher weicht das Peakstromverhältnis $I_{\text{pred}}/I_{\text{por}}$ vom Sollwert 1,0 ab.

Da es sich um Einelektronenübergänge handelt, kann folgende Gleichung formuliert werden:



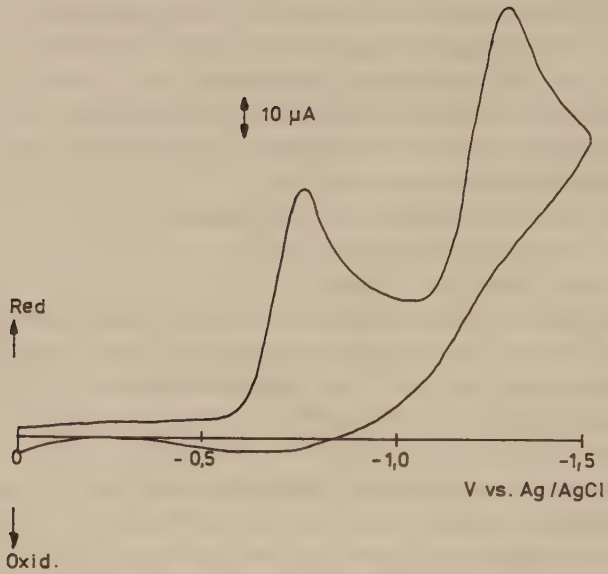


Abbildung 1

Cyclisches Voltammogramm von $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ClO}_4$
($v = 50 \text{ mV/s}$; $\text{pH} = 7$)

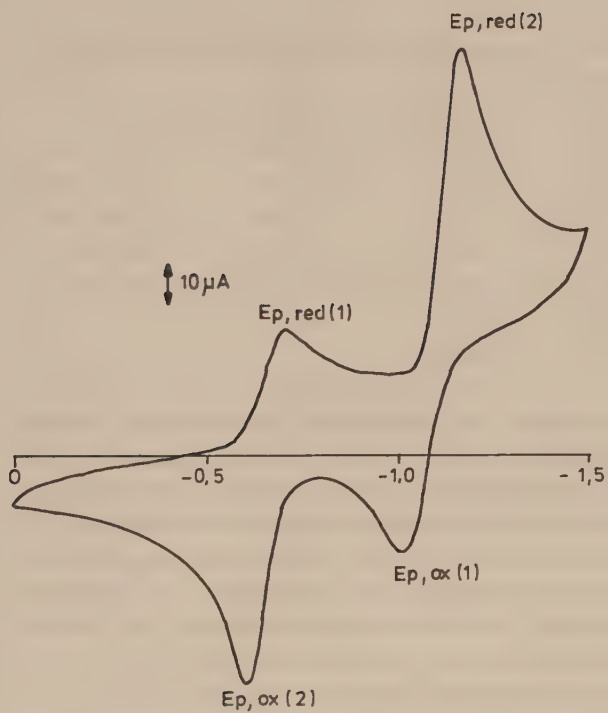


Abbildung 2

Cyclisches Voltammogramm von $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ClO}_4$

($v = 50 \text{ mV/s}$; $\text{pH} = 12$)

Tabelle 1

Elektrochemische Daten des Komplexes $[(Me_3tacn)ReO_3]ClO_4$

($v = 50 \text{ mV/s}$)

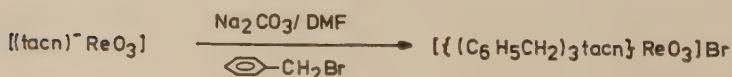
	Übergang 1	Übergang 2	
$E_{p,red}$	-0,500	-0,940	[V] vs NHE
$E_{p,ox}$	-0,450	-0,850	[V] vs NHE
E^f	-0,475	-0,895	[V] vs NHE
ΔE_p	50	90	[mV]
c.f.(ox) ^{a)}	43	76	
I_{pred}/I_{pox}	0,8	1,4	

^{a)} in $[\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2} \cdot mmol^{-1} \cdot L]$

Entsprechend dem elektrochemischen Verhalten der Komplexe $[(tacn)ReO_3]BF_4$ und $[(tacn)-ReO_3]$ stellt sich auch hier die Frage, welche pH-abhängigen, strukturellen Änderungen an dem Komplex erfolgen. Reduktionsversuche in alkalischen Lösungen blieben bisher erfolglos. Der Komplex kann ohne Abspaltung der Methylgruppen des Liganden in 0,1 N NaOH im Rückfluß erhitzt werden, so daß dies auch nicht die Ursache für das elektrochemische Verhalten ist.

Der Komplex $[(tacn)-ReO_3]$ eignet sich als Ausgangsverbindung für weitere Reaktionen an dem koordinierten cyclischen Liganden, wobei die stabile Ligand- ReO_3 -Einheit erhalten bleibt und die Reaktionen an den N-/NH-Gruppen erfolgen. Somit wurde eine Verbindung gefunden, mit der neue Liganden am Komplex synthetisiert werden können.

Die Umsetzung von $[(tacn)-ReO_3]$ mit Na_2CO_3 und Benzylbromid in DMF führt zur vollständigen Benzylierung der Stickstoffatome. Der Komplex $\{[(C_6H_5CH_2)_3tacn]ReO_3\}Br$ mit einem bisher nicht beschriebenen N,N',N''-Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan-Liganden wurde als weißes Pulver isoliert.



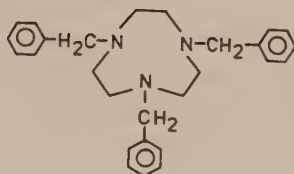


Abbildung 3

Struktur des Liganden *N,N',N''*-Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan

Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung ist der Komplex nicht mehr in H_2O und polaren organischen Lösungsmitteln löslich, sondern nur noch in DMSO. Das IR-Spektrum enthält die charakteristischen Schwingungen der Benzylgruppen. Die Aryl-(CH)-Valenzschwingung geringer Intensität befindet sich bei 3000 cm^{-1} , die (C=C)-Schwingungen liegen bei 1600, 1580 und 1480 cm^{-1} . Die (CH)-Deformationsschwingungen bei 700 und 720 cm^{-1} belegen die Monosubstitution der Benzolringe. Die (ReO)-Valenzschwingungen unterscheiden sich von denen des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$. Eine Bande befindet sich bei 940 cm^{-1} ; die zweite bei $900\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ liegende Valenzschwingung ist stark aufgespalten. Das weist auf eine Symmetrierniedrigung der Trioxoeinheit hin. Unter Berücksichtigung der röntgenographischen Daten von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ (s. Kap. 5.1), die eine Aufweitung der (OREO)-Winkel, eine Verkleinerung der (NReN)-Winkel und somit eine lokale C_{3v} -Symmetrie der Trioxoeinheit zeigen, wird der sterisch anspruchsvollere Ligand $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{tacn}$ eine derartige Aufweitung der (OREO)-Winkel und somit die C_{3v} -Symmetrie nicht zulassen.

Das in DMSO-d_6 vermessene ^1H -NMR-Spektrum zeigt kein zusammenhängendes Multiplett, sondern zwei komplexe Signale für die Methylenprotonen des cyclischen Triamins bei $\delta = 3,01$ und $3,70$. Die Methylenprotonen der Benzylgruppen er-

geben ein Singulett bei $\delta = 5,85$. Die Protonen der Benzyl-
ringe zeigen zwei Multipletts bei $\delta = 7,48$ und $7,65$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist drei Signalgruppen auf, die
folgendermaßen zugeordnet werden können:

$$\delta = 53,28 \quad (\text{s} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$$

$$\delta = 66,00 \quad (\text{s} / -\text{CH}_2-)$$

$$\delta = 128,63-132,9 \quad (\text{m} / -\text{C}_6\text{H}_5)$$

5.5 ^{17}O -NMR-Spektren

Die ^{17}O -NMR-Spektren von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$, $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$ und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ wurden in H_2O vermessen. Die Lage der Resonanzsignale ergibt einen Hinweis auf die Basizität der koordinierten Sauerstoffliganden. ^{17}O -NMR-Daten sind für LMO_3 ($\text{L} = \text{tacn}, \text{Me}_3\text{tacn}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [200] und $\text{Me}_3\text{CpReO}_3$ [190,196] beschrieben. Tabelle 1 enthält die ^{17}O -NMR-Daten der Verbindungen $[\text{LReO}_3]\text{Br}$ ($\text{L} = \text{tacn}, \text{Me}_3\text{tacn}$) und $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ und vergleicht sie mit Literaturwerten Abbildung 1 zeigt Ausschnitte aus den ^{17}O -NMR-Spektren.

Tabelle 1

^{17}O -NMR-Daten der Komplexe $[\text{LReO}_3]\text{Br}$ ($\text{L} = \text{tacn}, \text{Me}_3\text{tacn}$), $[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ und vergleichbarer Trioxoverbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung δ	Literatur
$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$	747	
$[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$	728	
$[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$	703	
$[(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ReO}_3]$	646	[190,197]
$[(\text{tacn})\text{MoO}_3]$	689	[200]
$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{MoO}_3]$	576	[200]
$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{WO}_3]$	560	[200]
$[(\text{tacn})\text{WO}_3]$	541	[200]

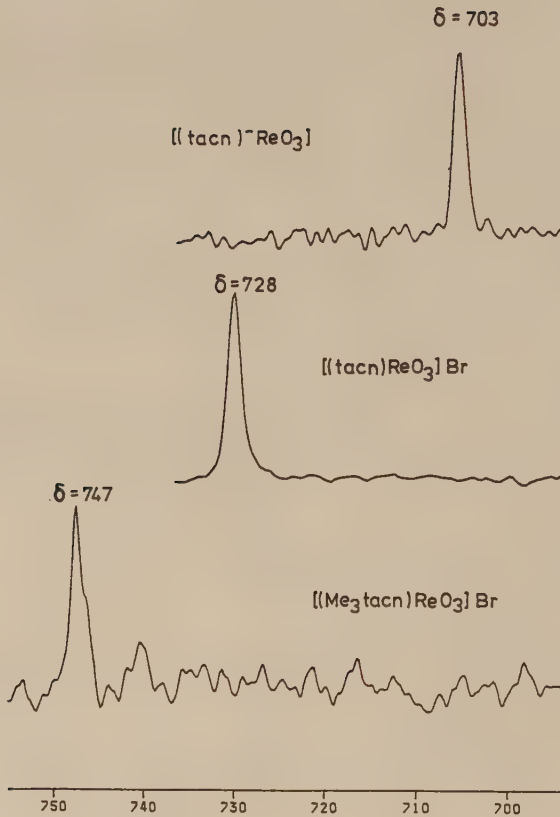


Abbildung 1

Ausschnitte aus den ^{17}O -NMR-Spektren der Komplexe
 $[\text{LReO}_3]\text{Br}$ ($\text{L} = \text{tacn}, \text{Me}_3\text{tacn}$) und $[(\text{tacn})^-\text{ReO}_3]$

Die Sauerstoffatome in $[(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ReO}_3]$ sind stärker abgeschirmt als in $[\text{LReO}_3]\text{Br}$ ($\text{L} = \text{tacn}, \text{Me}_3\text{tacn}$) und $[(\text{tacn})^-$

ReO_3]. Dies bedeutet, daß die Oxoliganden in der Me_3Cp -Verbindung wesentlich basischer sind. So bildet sich bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ReO}_3$ mit der oxophilen Lewis-Säure $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ zunächst ein Aluminium-Oxo-Additionsprodukt, das dann unter CH_3 -Transfer zum Re zur Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Cp})\text{ReO}(\text{CH}_3)_2]$ reagiert ^[187]. Im Gegensatz dazu erwiesen sich die drei Re-Komplexe als sehr stabil und reaktionsträge. Die Sauerstoffatome sind nicht wie in den analogen LMO_3 -Verbindungen ($\text{L} = \text{tacn}$, Me_3tacn ; $\text{M} = \text{Mo}$, W) zur Koordination an andere Metallzentren befähigt ^[200]. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die Komplexe nach zunehmender Basizität der Sauerstoffatome aufgeführt. Interessanterweise nehmen in der Reihe $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br} < [(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br} < [(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$ Abschirmung und Basizität der Oxoliganden zu. Die Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{WO}_3]$ und $[(\text{tacn})\text{WO}_3]$ zeigen den gleichen Trend (s. Tab. 1).

Dies ist erstaunlich, da die Stickstoffatome in dem Me_3tacn -Liganden durch den Elektronendruck der Methylgruppen wesentlich basischer sind als im tacn -System und somit stärkere σ -Bindungen zum elektropositiven Re-Zentrum ausbilden sollten, was eine stärkere Abschirmung der Oxo-Liganden (größere Elektronendichte an den Sauerstoffatomen) und damit eine Hochfeldverschiebung der ^{17}O -NMR-Signale im Vergleich zur tacn - und $(\text{tacn})\text{-}$ Verbindung bewirken sollte. Die ^{17}O -NMR-Daten weisen darauf hin, daß die Stärke der Metall-Ligand- σ -Bindung in der Reihe $\text{Me}_3\text{tacn} < \text{tacn} < (\text{tacn})\text{-}$ zunimmt. Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten ist die größere sterische Beanspruchung des Me_3tacn -Liganden. Die röntgenographischen Daten von $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$ (s. Kap. 5.1) zeigen, daß der cyclische Ligand durch die doppelgebundenen Sauerstoffatome sterisch beeinflusst wird, so daß die (NReN) -Winkel der Stickstoffatome in *cis*-Stellung mit $76,5^\circ$ beachtlich vom idealen Oktaederwinkel abweichen. Diese sterische Beeinflussung wird sich in der Me_3tacn -Verbindung in einer Verlängerung und somit in einer Schwächung der Stickstoff-Metall- σ -Bindung auswirken.

5.6 Reduktionsprodukte des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$

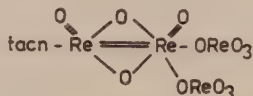
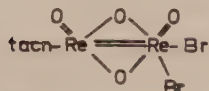
Der Komplex $[(\text{MesCp})\text{ReO}_3]$ stellt eine Schlüsselverbindung in der Organorheniumchemie dar. Sowohl Lewis-Säuren als auch Lewis-Basen induzieren partielle Desoxygenierungsprozesse, wobei unter Reduktion des Re-Zentrums reaktive Re(V)-Derivate entstehen ^[186-188,195]. Durch reduktive Cycloadditionsreaktionen entstehen oxidische Rhenacyclen ^[191-194]. Daher erschien es interessant, die Reaktivität des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$ zu ermitteln. Die Verbindung erlaubt keine Desoxygenierungsreaktion mit PPh_3 , läßt sich aber mit Zn-Amalgam in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisch zur grünen, unbeständigen, diamagnetischen Dioxo-Re(V)-Verbindung $[(\text{tacn})\text{ReO}_2\text{Br}]$ reduzieren. Dieser Komplex zersetzt sich auch unter Argon nach kurzer Zeit. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Ligandenbanden zwei (ReO)-Valenzschwingungen bei 900 und 930 cm^{-1} für die Dioxo-Einheit ^[185]. Das in H_2O vermessene UV/VIS-Spektrum weist zwei Absorptionsbanden bei 427 nm ($\epsilon = 130 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 540 nm ($\epsilon = 51 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) auf, was vergleichbar mit den in Kapitel 4 beschriebenen Re(V)-Oxodihalogenokomplexen ist.

Nach kurzer Zeit verfärbt sich die grüne Lösung von $[(\text{tacn})\text{ReO}_2\text{Br}]$ tiefviolett, und es kann ein violettes Produkt isoliert werden. Die Elementar- und Metallanalysen ergeben ein Verhältnis Ligand : Re : O : Br wie 1 : 2 : 4 : 2, was auf das Vorhandensein von Re(V)-Zentren hinweist. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Ligandenbanden eine (ReO)-Valenzschwingung bei 900 cm^{-1} für einen terminalen Oxoliganden. Die (ReO)-Valenzschwingungen bei 790 und 820 cm^{-1} sind typisch für gewinkelte Re-O-Re-Brücken ^[185]. Demnach handelt es sich um ein dimeres Molekül.

Durch Reduktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ mit Zn-Amalgam oder NaBH_4 in $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen konnte ebenfalls ein violettes Produkt isoliert werden. Die Metall- und Elementaranalysen zeigen ein Verhältnis Ligand : Re : O wie

1 : 4 : 12. Das IR-Spektrum entspricht dem der obengenannten violetten Verbindung; allerdings ist die (ReO)-Valenzschwingung bei 900 cm^{-1} stark verbreitert ($890\text{--}940\text{ cm}^{-1}$), was auf einen Komplex mit O-Perrhenatoliganden hinweist [199,206].

Daraus ergeben sich folgende Strukturvorschläge:



Hermann und Mitarbeiter beschrieben eine analoge dimere Re(V)-Verbindung mit zwei Perrhenatoliganden, die bei der Reduktion von $\text{Me}_5\text{CpReO}_3$ mit PPh_3 unter geringer Luftzufuhr entsteht [187]. Eine Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes zeigt, daß eine Metall-Metall-Doppelbindung vorliegt, so daß es sich um eine 18-Elektronen-Spezies handelt. Die in H_2O vermessenen UV/VIS-Spektren der Verbindungen $[(\text{tacr})\text{Re}_2\text{O}_4\text{Br}_2]$ und $[(\text{tacr})\text{Re}_2\text{O}_{12}]$ zeigen eine Absorptionsbande bei 554 nm ($\epsilon = 685\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Der große Extinktionskoeffizient weist auf eine Metall-Metall-Bindung hin. Beim Stehenlassen an der Luft entfärbt sich die violette Lösung langsam. Nach einiger Zeit kann die Trioxo-Verbindung $[(\text{tacr})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{ReO}_4$) isoliert werden.

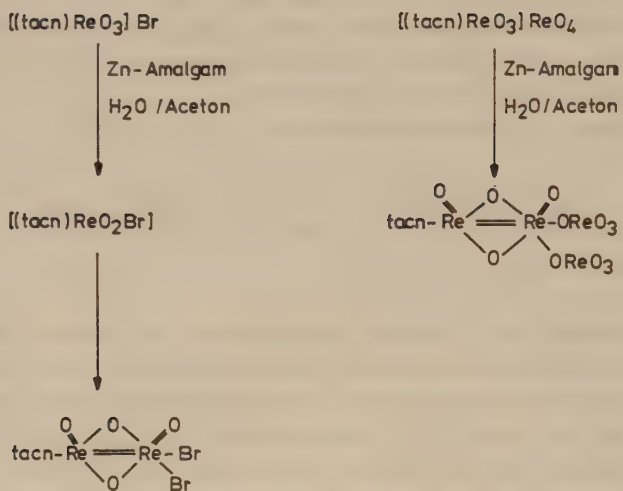
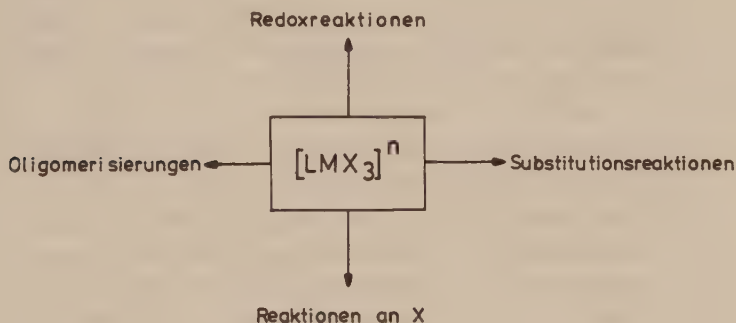


Abbildung 2

Reduktion der Komplexe $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{ReO}_4$)

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexchemie des Rheniums mit makrocyclischen, dreizähligen, facial koordinierenden Liganden - insbesondere mit 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) - untersucht. Allgemein ist die Koordinationschemie von Cyclononanliganden mit Übergangsmetallen Gegenstand zahlreicher Arbeiten ¹¹⁾. Von besonderem Interesse sind die 1:1-Komplexe $[LMX_3]^n$ (L = makrocyclischer Ligand, X = unidentater Ligand). Diese Verbindungen erlauben Redoxreaktionen am Metallzentrum, Substitution der Liganden X und Oligomerisierungen zu verbrückten Komplexen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die Chemie des Rheniums mit dem Liganden tacn einen weiteren Reaktionstyp ermöglicht - Reaktionen an einem Liganden X unter Erhalt der $[LMX_2]$ -Einheit.



Die synthetisierten Rhenium-Komplexe wurden spektroskopisch (UV/VIS-, NMR-, IR-Spektroskopie, chiroptische Messungen), magnetisch, elektrochemisch (Cyclische Voltammetrie) und teilweise durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Ferner waren bei mechanistischen Untersuchungen einiger Komplexe kinetische Messungen von Bedeutung. Die chemischen Eigenschaften der hergestellten Verbindungen wurden ermittelt.

Es gelang, Rheniumkomplexe in den Oxidationsstufen +I, +II, +IV, +V und +VII zu synthetisieren. Dabei stellte sich heraus, daß der Ligand tacn eine Stabilisierung der Oxidationsstufen +I, +II und +VII ermöglicht, während die Re(IV)- und Re(V)-Komplexe recht instabil sind. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die Umsetzungen der Liganden tacn, Me₃tacn, Metacn, tacud, tacdd, (C₃H₅)₃tacn, daocn und ttcn mit Re(CO)₅X führten zu stabilen Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexen der allgemeinen Formel [LRe(CO)₃]X. Die Reaktionen von Re(CO)₅X mit dtce und dtcp ergaben die Zweikernkomplexe [LRe₂(CO)₆]X₂. Die Röntgenstrukturanalysen der Kationen [(tacn)Re(CO)₃]⁺ und [(ttcn)Re(CO)₃]⁺ belegen Re-C(O)-Doppelbindungsabstände und weisen auf starke Metall-Carbonyl-Rückbindungen hin. Trotz der großen chemischen Stabilität gelang es, den Komplex [(tacn)Re(CO)₃]X als Ausgangsverbindung für zahlreiche Rheniumverbindungen zu nutzen.
2. Durch oxidative Decarbonylierung von [(tacn)Re(CO)₃]X mit Cl₂ in CH₂Cl₂ oder Br₂ in H₂O₂/Aceton wurden die carbonylverbrückten dimeren Rhenium(II)-Verbindungen [(tacn)₂Re₂(CO)₅]X₄ hergestellt, aus denen die dimeren Rhenium(I)-Komplexe [(tacn)₂Re₂(CO)₃]X₂ entstehen (X = Cl, Br).
3. Die Nitrosylierung der Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe [(tacn)Re(CO)₃]X und [(dtcp)Re₂(CO)₆]X₂ mit NOBF₄ ergaben die Mononitrosylkomplexe [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ und [(dtcp)Re₂(NO)₂(CO)₄](BF₄)₄. Ausgehend von [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden weitere Mononitrosylverbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II hergestellt.

4. Durch Umsetzung von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit Trimethylamin-N-Oxid gelang eine partielle Decarbonylierung. In Anwesenheit von Acetonitril, also eines koordinierenden Lösungsmittels, bildet sich der stabile Solvenskomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$. Wird die Reaktion in einem weniger gut koordinierenden Lösungsmittel (etwa Aceton) durchgeführt, fungiert Trimethylamin als Ligand unter Ausbildung des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{CH}_3)_3)](\text{BF}_4)_2$.
5. Ferner gelang mit NaBH_4 die Hydridreduktion eines CO-Liganden in $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$. Das Formyl-Intermediat $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CHO})]\text{BF}_4$ und der Methylkomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ wurden isoliert. Die Verwendung von NaBD_4 als Reduktionsmittel führte zur Bildung von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CD}_3)]\text{BF}_4$.
6. Da der Methylkomplex eine zentrochirale Verbindung ist, konnte eine Racematspaltung mit 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-Monohydrat durchgeführt werden. Der optisch aktive Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)](1\text{-S-C}_{10}\text{-H}_{14}\text{BrO}_4\text{S})$ wurde isoliert und chiroptisch vermessen. Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse konnte die absolute Konfiguration des Re-Zentrums festgelegt werden. Nach der gebräuchlichen R/S-Nomenklatur für Komplexe ^[89] liegt das Rhenium in einer S-Konfiguration vor. Die drei Fünfringe des koordinierten Aminliganden besitzen (888)-Konformation.
7. Der Methylkomplex diente als Ausgangsverbindung für Re(I)- und Re(II)-Verbindungen, wobei die chemischen Reaktionen an der koordinierten Methylgruppe unter Erhalt der $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]$ - bzw. $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})]$ -Einheit erfolgten. Die Verbindung setzt sich in Gegenwart von Protonen und eines geeigneten Nucleophils unter Substitution der Methylgruppe um. Die Produkte

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = 1. \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; 2. \text{CF}_3\text{COO}, \text{PF}_6$) wurden isoliert.

Die kinetischen Untersuchungen der Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) zeigten eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionen-, Komplex- und Nucleophil-Konzentration, woraus dieses Zeitgesetz folgt:

$$-d[\text{Kpl}]/dt = k \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-] \cdot [\text{Kpl}]$$

$\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$ -Konzentration

$[\text{Kpl}] =$ Konzentration des Methylkomplexes

Es wird ein Mechanismus angenommen, bei dem eine 16-Elektronen-Spezies durch säurekatalysierte Lösung einer Re-Amin-Bindung entsteht. Bindung des Nucleophils X^- und gleichzeitige Lösung von CH_3^- , das sofort protoniert wird, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, gefolgt von schneller Rückbindung der Re-Amin-Bindung.

8. Die Umsetzung des Methylkomplexes mit I_2 führte zur Halogenierung des koordinierten CH_3 -Liganden. Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ mit einem Jodomethyl-Liganden wurde isoliert.
9. Die Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4$ ergab in wäßriger Lösung den dimeren Komplex $\{[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)\}\text{I}_2$ mit einer Etherbrücke, der auch durch Umsetzung des Methylkomplexes mit NaI oder I_2 in H_2O hergestellt werden kann. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde die Existenz der Etherbrücke eindeutig nachgewiesen. Die NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Daten belegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jeweils einem der beiden cyclischen Liganden und dem Sauerstoff der Etherbrücke, die sowohl im Kristall als auch in Lösung bestehen.

10. Ferner wurde gezeigt, daß der Methylkomplex in einer $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{Br}_2$ -Lösung unter Substitution der CH_3 -Gruppe und gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums in die Re(II) -Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ übergeht. Unter extremen Reaktionsbedingungen erfolgt neben der Oxidation eine Substitution des CH_3 - und des CO -Liganden. Der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$ wurde isoliert, der wiederum mit Zinkamalgam zur analogen Re(I) -Verbindung reduziert wurde. In der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$ konnte der CO -Ligand mit NaBH_4 unter Bildung des Methylkomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$ reduziert werden.

11. Ausgehend von der Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_2\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$ mit einem $\text{N,N}'$ -Dimethylhydrazido(1-)-Liganden hergestellt.

12. In dem Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ erfolgt mit NH_2OH , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 , $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NaN_3 ein nucleophiler Angriff an dem positivierten Kohlenstoff eines CO -Liganden. Die Umsetzung der Ausgangsverbindung mit den genannten Nucleophilen ergab den Isocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ als stabiles Endprodukt.
Die Darstellung des instabilen Diisocyanatokomplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{NCO})_2]$ gelang durch Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit einem großen Überschuß Hydrazinhydrat.

13. Die Reaktion von $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit den Nucleophilen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 , $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NaN_3 zum Isocyanatokomplex wurde kinetisch verfolgt. Die Messungen ergaben für die Reaktion des Komplexes mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 und $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ das folgende Ge-

geschwindigkeitsgesetz:

$$k_{\text{obs}} = (k_2 \cdot K_1 \cdot [\text{B}]) / (1 + K_1 \cdot [\text{B}])$$

[B] = Konzentration des Nucleophils

Das ermittelte Geschwindigkeitsgesetz spricht für einen Reaktionsmechanismus, bei dem in einem vorgelagerten Gleichgewicht der Angriff des Nucleophils am positivierten CO-Kohlenstoff stattfindet, gefolgt von der Monodeprotonierung des α -Stickstoffs und Ausbildung der Carbazoyl-Zwischenstufe, die bei der Reaktion mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Für dieses Gleichgewicht wurden experimentell die Gleichgewichtskonstanten K_1 ermittelt. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wandert ein Proton von der $-\text{NH}-$ zur $-\text{NH}_2$ -Gruppe, gefolgt von der Spaltung der N-N-Bindung und Ausbildung der Re-N-Bindung. Für diese Schritte wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_2 ermittelt. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} für die Reaktion der Ausgangsverbindung mit NaN_3 waren von der Konzentration des gewählten Nucleophils bereits unabhängig.

14. Ausgehend von dem Isocyanatokomplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurden weitere Re(I)- und Re(II)-Verbindungen hergestellt, wobei die $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})]$ -Einheit erhalten blieb.

Durch eine säurekatalysierte Hydrolyse wurde der Komplex $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ mit einem Ammin-Liganden synthetisiert. Die Röntgenstrukturanalyse des Dikations zeigt, daß das Re-Zentrum pseudo-oktaedrisch von dem cyclischen Triamin, der Nitrosyl- und der Carbonylgruppe, sowie von dem Ammin-Liganden umgeben ist.

15. Die säurekatalysierte Hydrolyse des Isocyanatokomplexes wurde kinetisch verfolgt. Die Messungen zeigten eine

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Wasserstoffionen- und Komplexkonzentration, so daß folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt wurde:

$$-d[\text{Kpl}]/dt = k_1 \cdot [\text{Kpl}] \cdot [\text{H}^+]$$

$[\text{Kpl}]$ = Konzentration des Isocyanatokomplexes

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion stellt sich durch Protonierung des NCO-Liganden ein Gleichgewicht ein, gefolgt von einem Angriff des H_2O -Moleküls und Ausbildung einer Zwischenstufe mit einem Carbamidsäure-Liganden, der dann schnell zur koordinierten Ammingruppe reagiert.

16. In Gegenwart von $\text{Br}_2/\text{Aceton}$ erfolgt die säurekatalysierte Hydrolyse des NCO-Liganden zur Ammingruppe unter gleichzeitiger Oxidation des Metallzentrums. Die Re(II) -Verbindung $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_3$ wurde isoliert.
17. Mit wasserfreien Säuren geht der Isocyanatokomplex Substitutionsreaktionen ein. Die kationischen Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCOH}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$) wurden isoliert.
18. Weiterhin wurden mit dem Isocyanatokomplex Additionsreaktionen an den $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen durchgeführt. In alkoholischer Lösung bildeten sich in Gegenwart von NaI die Verbindungen $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NHCO}(\text{OR})\}]\text{I}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit Alkylcarbamato-Liganden. Zusätzlich zur Additionsreaktion lagert sich bei der Umsetzung des Isocyanatokomplexes mit NOBF_4 in ROH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) das Nitrosylkation an das freie Elektronenpaar des Alkylcarbamato-Liganden. Die Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\{\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OR})\}]\text{I}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit N-Nitrosoalkylcarbamato-Liganden wurden isoliert.

19. Ausgehend vom K_2ReCl_6 gelang die Synthese der neuen $Re(IV)$ -Komplexe $[LReCl_3]X$ ($L = tacn, Me_3tacn$; $X = Cl, ReO_4$). In wäßriger Lösung ($pH > 7$) hydrolysieren die Komplexe unter Bildung von $ReO_2 \cdot aq$. In saurer Lösung ($pH < 5$) erfolgt eine sofortige Protonierung der cyclischen Liganden unter Bildung von $[L]^{2+}[ReCl_6]^{2-}$ ($L = tacn, Me_3tacn$). Daher sind die $Re(IV)$ -Komplexe mit den dreizähligen Stickstoffliganden als Ausgangsverbindung für andere Re -Verbindungen ungeeignet.
20. Ähnliche Erfahrungen wurden mit den $Re(V)$ -Verbindungen $[(tacn)ReO_2]X$ ($X = Cl, Br, I$) gemacht. Die grünen Komplexe wurden aus $[ReOx_3(PPh_3)_2]$ oder $[Bu_4N]ReOx_4$ ($X = Cl, Br, I$) hergestellt, hydrolysieren schon an feuchter Luft und gehen mit Säuren Protonierungsreaktionen an den koordinierten Liganden unter vollständiger Zersetzung ein.
21. Durch oxidative Decarbonylierungen von $[(tacn)Re(CO)_3]^+$ und $[(tacn)Re(NO)(CO)_2]^{2+}$ mit H_2O_2 wurde der $Re(VII)$ -Komplex $[(tacn)ReO_3]X$ hergestellt. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß sich das Re -Zentrum in stark verzerrter oktaedrischer Umgebung von drei facial koordinierten Stickstoffatomen des cyclischen Triamins und den drei facial koordinierten Oxo-Liganden befindet. Da der cyclische Ligand durch die doppeltgebundenen Sauerstoffatome sterisch beeinflusst wird, weichen die $N-Re-N$ -Winkel der Stickstoffatome in *cis*-Stellung beachtlich vom idealen Oktaederwinkel ab, während die $O-Re-O$ -Winkel entsprechend aufgeweitet sind.
22. In alkalischer Lösung wird der Ligand in $[(tacn)ReO_3]X$ deprotoniert unter Ausbildung des isolierbaren Amid-Komplexes $[(tacn)-ReO_3]$. Potentiometrisch wurde ein Proton pro Molekül titriert. Die pK -Wert-Bestimmung er-

folgte potentiometrisch ($pK = 10,2$) und spektralphoto-
metrisch ($pK = 10,5$).

23. Die Verbindungen $[(tacn)ReO_3]BF_4$ und $[(tacn)-ReO_3]$ zeigen ein identisches elektrochemisches Verhalten. Die cyclischen Voltammogramme weisen bei $pH < 7$ zwei irreversible Übergänge, bei $pH 8-12$ einen irreversiblen und einen quasi-reversiblen und bei $pH = 13$ einen irreversiblen und einen reversiblen Übergang auf.

24. Weiterhin gelangen N-Alkylierungen und N-Benzylierungen an dem koordinierten $(tacn)-$ Liganden in $[(tacn)-ReO_3]$. Dieser stabile Komplex eignet sich demnach zur Darstellung neuer Ligandensysteme. Es wurden die Verbindungen $[L'ReO_3]X$ hergestellt:
 $L' = Me_3tacn$ (N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan),
 $\{(C_6H_5CH_2)_3tacn\}$ (N,N',N'' -Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan); $X = Br, I$

25. ^{17}O -NMR-Messungen der Komplexe $[LReO_3]Br$ ($L = tacn, Me_3tacn$) und $[(tacn)-ReO_3]$ zeigten, daß die Basizität der Sauerstoffliganden und somit die Abschirmung und Elektronendichte in der Reihenfolge $[(Me_3tacn)ReO_3]Br < [(tacn)ReO_3]Br < [(tacn)-ReO_3]$ steigen, was auf eine in der gleichen Reihenfolge zunehmende Stärke der Metall-Ligand- σ -Bindungen hinweist, wofür sterische Gründe verantwortlich gemacht werden.

26. Durch Reduktion des Komplexes $[(tacn)ReO_3]Br$ entstand die instabile Dioxo-Rhenium(V)-Verbindung $[(tacn)ReO_2-Br]$, die sich unter teilweiser Zersetzung zur violetten dimeren Verbindung $[(tacn)Re_2O_4Br_2]$ umsetzt. Die Reduktion von $[(tacn)ReO_3]ReO_4$ ergab ebenfalls einen dimeren violetten Komplex der Formel $[(tacn)Re_4O_{12}]$ mit zwei O-Perrhenato-Liganden.

Abbildungen 1 bis 4 zeigen zusammenfassend die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Rheniumkomplexe.

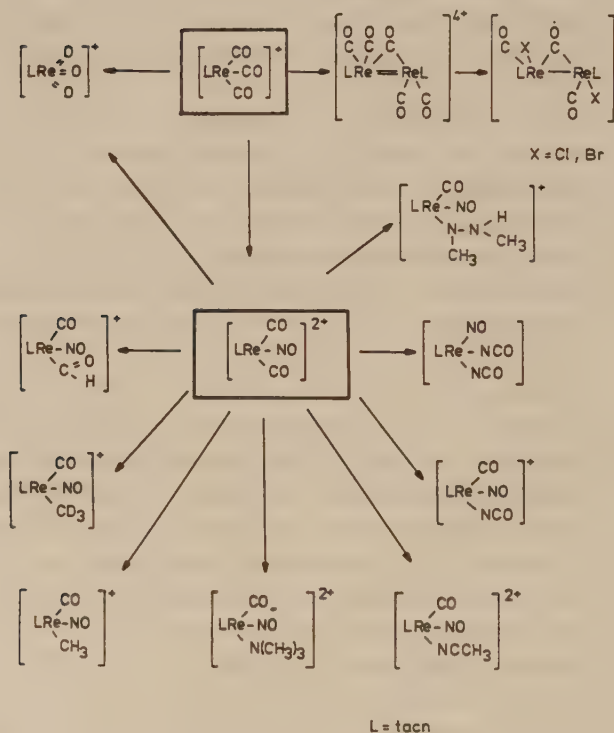


Abbildung 1

Übersicht über die Reaktionen der Komplexe $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{X}$ und $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$

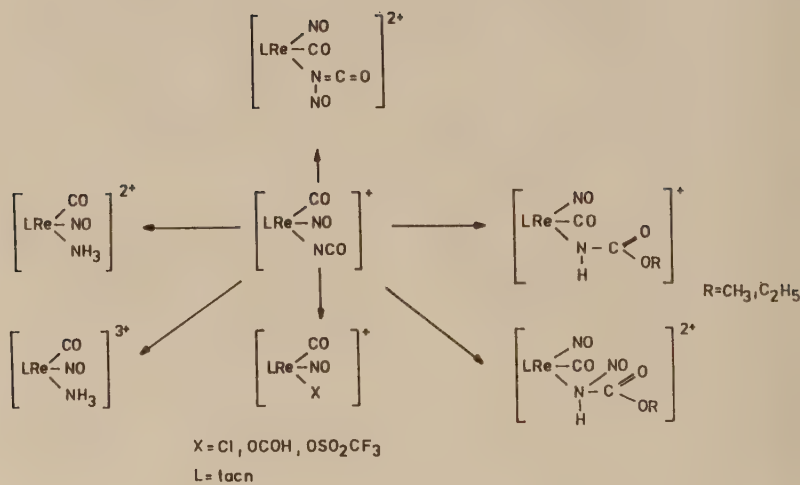


Abbildung 3

Reaktionen des Isocyanatokomplexes

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$

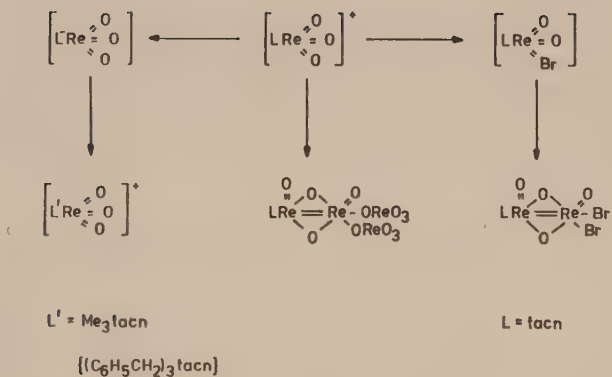


Abbildung 4

Reaktionen des Komplexes $\{(\text{tacn})\text{ReO}_3\}\text{X}$

7 Experimenteller Teil

7.1 Darstellung der Rhenium-Komplexe

(Für eine erfolgreiche Darstellung der Tricarbonyl-Rhenium(I)-Komplexe **1** - **10** ist die genaue Einhaltung der Reaktionsbedingungen notwendig; daher werden die Synthesen einzeln beschrieben).

[Tricarbonyl-(1,4,7-triazacyclononan)-rhenium(I)]bromid
[(tacn)Re(CO)₃]Br **1**

0,41 g (1 mmol) Re(CO)₅Br wurden in 10 mL DMF gelöst, 15 min mit Argon entgast, mit 0,26 g (2 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan versetzt und 24 h unter Sauerstoffausschluß gerührt. Das weiße Produkt wurde abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Aus der Mutterlauge konnte mit Diethylether weiteres Produkt gefällt werden.

Ausbeute: 97%

Zur weiteren Reinigung wurde in H₂O/Aceton-Gemischen (1:1) umkristallisiert.

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	22,56	3,16	8,77	16,67	38,85
gefunden:	22,30	3,15	8,68	16,40	38,63

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]bromid

[(Me₃tacn)Re(CO)₃]Br **2**

0,41 g (1 mmol) Re(CO)₅Br wurden in 5 mL DMF gelöst, 15 min mit Argon entgast, mit einer sauerstofffreien Lösung von 0,35 g (2 mmol) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan in 5 mL DMF versetzt und 1 h im Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde das Produkt mit Diethylether ausgefällt,

abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 92%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	27,59	4,06	8,05	15,30	35,72
gefunden:	27,70	4,20	8,03	15,10	35,21

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(1,4,7-trithiacyclononan)-Rhenium(I)]bromid

$[(\text{ttcn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ **3**

0,41 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden in 10 mL DMF gelöst und 15 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von 0,27 g (1,5 mmol) 1,4,7-Trithiacyclononan wurde die Lösung 2 h am Rückfluß erhitzt. Das Produkt konnte aus der erkalteten Reaktionslösung mit Diethylether ausgefällt werden. Nach dem Absaugen wurde es mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 89%

Durch Umkristallisieren in $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen fiel die Verbindung in Form glasklarer Kristalle an.

$[(\text{ttcn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

0,53 g (1 mmol) $[(\text{ttcn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ wurden in 50 mL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisches (1:1) gelöst und mit 5 mL einer kaltesättigten wäßrigen NaPF_6 -Lösung versetzt. Das kristalline Produkt konnte nach 3 d abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 65%

Analyse:	%C	%H	%S	%F	%Re
berechnet:	18,34	2,57	16,32	19,34	31,58
gefunden:	19,62	2,33	15,56	19,50	30,91

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2010 \text{ s}, 1940 \text{ s}$

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -2,325 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

[Tricarbonyl-(N,N',N''-triallyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]bromid

$[(C_3H_5)_3tacn]Re(CO)_3Br$ 4

0,41 g (1 mmol) $Re(CO)_5Br$ wurden in 5 mL DMF gelöst, 15 min mit Argon entgast, mit einer Lösung von 0,50 g (2 mmol) N,N',N''-Triallyl-1,4,7-triazacyclononan in 5 mL sauerstofffreiem DMF versetzt und 1 h im Rückfluß erhitzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur konnte das Produkt mit Diethylether ausgefällt werden. Es wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 51%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	36,06	4,54	7,01	13,33	31,06
gefunden:	35,85	4,38	7,00	13,12	30,04

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(CO) = 2000\ s, 1870\ s$

$[LRe(CO)_3]X$

($L = tacn, Me_3tacn, (C_3H_5)_3tacn$ / $X = PF_6^-, ClO_4^-$)

Zur Herstellung dieser Salze wurde das jeweilige Rohprodukt $[LRe(CO)_3Br]$ unter Erhitzen in einem H_2O /Aceton-Gemisch gelöst und mit 5 mL einer kalt gesättigten wäßrigen $NaClO_4$ - bzw. $NaPF_6$ -Lösung versetzt. Nach einigen Tagen kristallisierten die Produkte aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

[Tricarbonyl-(4,7-diaza-1-oxacyclononan)-Rhenium(I)]bromid

$[(daocn)Re(CO)_3]Br$ 5

0,41 g (1 mmol) $Re(CO)_5Br$ wurden in 10 mL DMF gelöst, 15 min mit Argon entgast und mit 0,26 g (2 mmol) 4,7-Diaza-1-oxacyclononan versetzt. Nach fünftägigem Rühren unter Sauerstoffausschluß setzte sich ein feinkristalliner weißer Feststoff ab, der abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 79%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	22,51	3,15	5,84	16,64	38,77
gefunden:	22,63	3,06	5,97	16,65	38,43

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(1,5,8-triazacycloundecan)-Rhenium(I)]bromid

[(*tacud*) $\text{Re}(\text{CO})_3$] Br **6**

0,41 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden in 10 mL DMF gelöst, 15 min mit Argon entgast und mit 0,33 g (2 mmol) 1,5,8-Triazacycloundecan versetzt. Nach dreitägigem Rühren unter Sauerstoffausschluß setzte sich ein hellbrauner Feststoff ab, der abgesaugt wurde. Zur Reinigung wurde dieses Rohprodukt in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisch (1:3) unter Erwärmen gelöst. Nach einigen Tagen kristallisierte das weiße Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 45%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	26,04	3,78	8,29	15,75	36,70
gefunden:	25,85	3,53	8,24	15,41	36,05

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(1,5,9-triazacyclododecan)-Rhenium(I)]bromid

[(*tacdd*) $\text{Re}(\text{CO})_3$] Br **7**

0,41 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden in 8 mL DMF suspendiert, 15 min mit Argon entgast und mit 0,35 g (2 mmol) 1,5,9-Triazacyclododecan versetzt. Die Suspension wurde 1 h im Rückfluß erhitzt. Aus der klaren Lösung kristallisierten innerhalb einer Woche farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 55%

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	27,97	4,11	8,16	15,51	36,13
gefunden:	27,95	3,97	7,88	15,39	35,27

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]chlorid

[(Metacn)Re(CO)₃]Cl **8**

0,37 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ wurden in 10 mL DMF gelöst und 15 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von 0,29 g (2 mmol) 2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan wurde die Lösung luftdicht verschlossen und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt setzte sich als weißer Feststoff ab, der abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 61%

Aus der Mutterlauge konnte auf Zusatz von Diethylether weiteres Produkt isoliert werden. Das Umkristallisieren in H_2O /Aceton-Gemischen lieferte glasklare Kristalle.

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	27,12	3,87	9,49	8,01	42,04
gefunden:	26,93	3,61	9,20	7,75	41,34

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(1,2-di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)ethan)-Rhenium(I)]bromid

[(dtce)Re₂(CO)₆]Br₂ **9**

0,41 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden in 10 mL DMF gelöst und 15 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von 0,29 g (1 mmol) 1,2-Di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)ethan wurde 3 h im Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten Lösung konnte das Produkt mit Diethylether ausgefällt werden. Es wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 83%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	24,40	3,28	8,54	16,23	37,82
gefunden:	24,51	3,07	8,41	15,43	37,11

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

[Tricarbonyl-(1,3-di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)propan)-Rhenium(I)]bromid

$[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{CO})_6]\text{Br}_2$ 10

0,41 g (1 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ wurden in 10 mL DMF gelöst und 15 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von 0,30 g (1 mmol) 1,3-Di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)propan wurde 24 h im Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der Lösung setzte sich das weiße Produkt ab, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 65%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	25,26	3,44	8,42	16,01	37,29
gefunden:	25,06	2,98	8,10	15,23	36,51

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}, 1870 \text{ s}$

$\{\mu\text{-Carbonyl-bis[dicarbonyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(II)]\}$ tetrahalogenid

$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 11

a) $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{Cl}_4$

0,41 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ wurden in 100 mL Dichlormethan suspendiert und 8 h mit einem getrockneten Cl_2 -Strom behandelt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der hellbeige Feststoff konnte abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: 97%

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	22,38	3,32	9,21	15,54	40,81
gefunden:	21,98	3,41	8,75	15,30	40,10

b) $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{Br}_4$

0,48 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ wurden in 50 mL Aceton suspendiert und mit 1,6 g (10 mmol) Br_2 versetzt. Nach Zugabe von 5 mL konz. H_2O_2 entstand eine klare Lösung, aus der nach 20 min das gelbe Produkt ausfiel, das sofort abgesaugt, mit Chloroform bromfrei gewaschen und mit Diethylether getrocknet wurde.

Ausbeute: 87%

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	18,73	2,78	7,71	29,31	34,15
gefunden:	19,03	2,89	7,59	28,62	33,83

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO})$, terminal = 2030 s, 1990 s

$\nu(\text{CO})$, Brücke = 1750 s

$\{\mu\text{-Carbonyl-bis[carbonyl-halogeno-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]\}$

$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_3\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

0,46 g (0,5 mmol) $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{Cl}_4$ bzw. 0,55 g (0,5 mmol) $[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{Br}_4$ wurden unter Erwärmen in 20 mL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisches (1:1) gelöst. Beim Erkalten kristallisierten die weißen Produkte aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeuten: 40-50%

$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_3\text{Cl}_2]$ **12**

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	22,93	3,85	10,70	9,03	47,40
gefunden:	22,72	3,58	10,16	9,40	47,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{CO})$, terminal = 1880 s

$\nu(\text{CO})$, Brücke = 1760 s

***[(tacn)₂Re₂(CO)₃Br₂]* 13**

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	20,60	3,46	9,61	18,27	42,58
gefunden:	20,32	3,51	9,24	17,65	42,31

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{CO})$, terminal = 1860 s

$\nu(\text{CO})$, Brücke = 1760 s

[Nitrosyl-dicarbonyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

***[(tacn)Re(NO)(CO)₂]BF₄* 14**

0,48 g (1 mmol) in 20 mL getrocknetem Acetonitril gelöstes [(tacn)Re(CO)₃]Br wurden mit 0,36 g (3 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt und 60 min im Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer auf etwa 10 mL eingengt, wobei sich ein gelber Feststoff absetzte, der abgesaugt, mit wenig eisgekühltem Aceton gewaschen und mit Diethylether getrocknet wurde.

Ausbeute: 81%

Zur weiteren Reinigung wurde in Acetonitril umkristallisiert.

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	16,71	2,63	9,74	26,44	32,38
gefunden:	16,52	2,61	9,74	26,43	32,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO})$ = 1800 s

$\nu(\text{CO})$ = 2040 s, 2070 s

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

319 nm (ϵ = 520 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

Cyclisches Voltammogramm:

- a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:
E_{pred(irrev.)} = -1,04 V vs Fc⁺/Fc
- b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:
E_{pred(irrev.)} = -0,55 V vs NHE

[Nitrosyl-dicarbonyl-(1,3-di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)propan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(dtcp)Re_2(NO)_2(CO)_4](BF_4)_4$ **15**

0,97 g (1 mmol) $[(dtcp)Re_2(CO)_6]Br_2$ wurden in 20 mL Acetonitril suspendiert, mit 1,2 g (20 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt und 5 h im Rückfluß erhitzt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierten aus der Lösung gelbe Kristalle aus, die abgesaugt, mit eisgekühltem Aceton gewaschen und mit Diethylether getrocknet wurden.

Ausbeute: 62%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	23,71	3,57	11,65	31,60	38,71
gefunden:	23,40	3,32	11,57	31,10	38,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(NO) = 1800\ s$

$\nu(CO) = 2040\ s, 2060\ s$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

325 nm ($\epsilon = 650\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Cyclisches Voltammogramm:

a) in 0,1 N $TBAPF_6/CH_3CN$; GC-AE:

$E_{pred(irrev.)} = -1,09\ V\ vs\ Fc^+/Fc$

b) in 0,1 N $LiClO_4/H_2O$; GC-AE:

$E_{pred(irrev.)} = -0,65\ V\ vs\ NHE$

[Nitrosyl-carbonyl-acetonitril-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(tacn)Re(CO)(NO)(NCCH_3)](BF_4)_2$ **16**

0,58 g (1 mmol) $[(tacn)Re(CO)_2(NO)](BF_4)_2$ wurden in 30 mL getrocknetem Acetonitril gelöst, 15 min entgast und portionsweise mit 0,08 g (1 mmol) Trimethylamin-N-oxid versetzt, wobei sich die gelbe Lösung rotbraun färbte. Nach 24 h Rühren unter Argonatmosphäre wurde das Volumen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer auf die Hälfte reduziert. Nach Zugabe von 50 mL getrocknetem Diethylether fiel ein beiges Produkt aus, das unter Argon abgesaugt und mehr-

fach mit Diethylether gewaschen wurde.

Ausbeute: 60%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	18,38	3,09	11,91	25,85	31,67
gefunden:	18,58	3,08	11,92	25,65	31,32

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1740 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1970 \text{ s}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 2,70$	(s / 3 H / $-\text{CH}_3$)
$\delta = 2,90 - 3,51$	(m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 5,10 / 5,50 / 6,80$	(3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 44,27$	(s / $-\text{CH}_3$)
$\delta = 136,91$	(s / $-\text{CN}$)
$\delta = 46,08 - 53,34$	(m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 215,32$	(s / $-\text{CO}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,86 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E_{\text{pox(irrev.)}} = +1,03 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

[Nitrosyl-carbonyl-trimethylamin-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{N}(\text{CH}_3)_3)](\text{BF}_4)_2$ 17

0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ wurden in 50 mL getrocknetem Aceton suspendiert und 15 min mit Argon entgast. Nach portionsweiser Zugabe von 0,08 g (1 mmol) Trimethylamin-N-oxid entstand eine rotbraune Lösung, die 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Am Rotationsverdampfer wurde das Volumen des Lösungsmittels um die Hälfte verrin-
gert. Durch Zugabe von 50 mL getrocknetem Diethylether fiel das hellbeige Produkt aus, das unter Argon abgesaugt und mit Diethylether gewaschen wurde.

Ausbeute: 85%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	19,82	3,99	11,56	25,08	30,72
gefunden:	19,67	3,97	11,40	24,60	30,43

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1740 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1970 \text{ s}$

$\nu(\text{CH}) = 2750 - 2900 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum: (in } \text{CD}_3\text{CN)}$

$\delta = 3,10$ (s / 9 H / $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$)

$\delta = 3,31 - 4,01$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 5,50 / 6,18 / 7,00$ (3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum: (in } \text{CD}_3\text{CN)}$

$\delta = 46$ (s / $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$)

$\delta = 48 - 56$ (m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 210$ (s / $-\text{CO}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,84 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$

$E_{\text{ox(irrev.)}} = +0,87 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$

[Nitrosyl-carbonyl-methyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(1)]-tetrafluoroborat

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ **18**

0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ wurden in 10 mL H₂O gelöst und mit 0,04 g (1 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Unter Gasentwicklung färbte sich die Lösung sofort rot. Nach 24 h kristallisierte das Produkt in Form roter Kristalle aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 73%

Der Komplex wurde aus H₂O/Aceton-Gemischen (1:3) oder aus CH₃CN umkristallisiert.

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	20,22	3,82	11,79	15,99	39,18
gefunden:	19,84	3,69	11,53	15,79	38,71

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

496 nm

^1H -NMR-Spektrum: (in CD_3CN)

$\delta = 0,65$ (s / 3 H / $-\text{CH}_3$)

$\delta = 2,71 - 3,50$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 4,76 / 5,70 / 6,10$ (3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

^{13}C -NMR-Spektrum: (in CD_3CN)

$\delta = -10,19$ (s / $-\text{CH}_3$)

$\delta = 49,61 - 59,78$ (m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 220,02$ (s / $-\text{CO}$)

Cyclisches Voltammogramm:

a) in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$; Pt-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -2,15 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$

$E^f = +0,770 \text{ V vs. } \text{Fc}^+/\text{Fc}$

b) in 0,1 N $\text{LiClO}_4/\text{H}_2\text{O}$; Pt-AE:

$E_{\text{pox(irrev.)}} = +1,13 \text{ V vs NHE}$

[Nitrosyl-carbonyl-deuteromethyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CD}_3)]\text{BF}_4$ **19**

Die Darstellungsmethode entspricht der des Methylkomplexes. Anstelle des NaBH_4 wurde NaBD_4 eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls wie oben angegeben.

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

$\nu(\text{CD}) = 2040 - 2120 \text{ m}$

^2H -NMR-Spektrum: (in CD_3CN)

$\delta = 0,63$ (s / 3 D / $-\text{CD}_3$)

[Nitrosyl-carbonyl-methyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium*(I)]X-Monohydrat

(X = 1-S-3-Bromcamphersulfonat, Tetraphenylborat)

$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **20**

$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

0,48 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ wurden in 10 mL H_2O gelöst und mit einer Lösung von 0,66 g (2 mmol) 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-monohydrat in 5 mL Aceton versetzt. Nach einigen Tagen kristallisierten nadelförmige rote Kristalle aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 45%

Das Produkt wurde mehrmals aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen umkristallisiert.

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	30,04	4,77	7,79	25,88
gefunden:	29,78	4,98	7,65	25,71

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

$\nu(\text{SO}_2) = 1140 \text{ m}, 1200 \text{ m}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

301 nm ($\epsilon = 423 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

496 nm ($\epsilon = 52 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

CD-Spektrum: (in H_2O)

308 nm ($\Delta\epsilon = +2,971$)

510 nm ($\Delta\epsilon = -0,036$)

$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{B}(\text{Ph})_4$

0,7 g $[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) wurden in 10 mL H_2O gelöst und mit einer Lösung von 0,65 g (2 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 mL Aceton versetzt. Nach kurzer Zeit fiel das rote Produkt pulverförmig aus. Es wurde abgesaugt, mehrmals mit H_2O gewaschen und mit Diethylether getrocknet.

Ausbeute: 97%

Das Produkt wurde mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert.

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

$\delta(\text{CH}) = 700 \text{ s}, 750 \text{ s}$

CD-Spektrum: (in CH_3CN)

309 nm ($\Delta\epsilon = -0,042$)

510 nm ($\Delta\epsilon = -0,015$)

$[\alpha]^{22}(\text{D}589) = -48,6 \text{ (CH}_3\text{CN, 1, 1)}$

[Nitrosyl-carbonyl-trifluoroacetato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]hexafluorophosphat

[(tacn)Re(NO)(CO)(OCOCF₃)]PF₆ **21**

0,48 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ wurden in 10 mL konzentrierter Trifluoressigsäure gelöst und 5 h im Rückfluß erhitzt. Beim Stehenlassen an der Luft blieb nach einigen Tagen ein gelbes Öl übrig, das in 10 mL Aceton gelöst und mit 5 mL einer kaltgesättigten methanolischen NaPF_6 -Lösung versetzt wurde. Nach einiger Zeit fiel das gelbe Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 60%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	17,12	2,40	8,88	27,08	29,49
gefunden:	17,01	2,29	7,99	27,01	29,11

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}, \nu(\text{CO}) = 1990 \text{ s}, \nu(\text{C}=\text{O}) = 1650 \text{ m}$

$\nu(\text{C}-\text{O}) = 1440 \text{ w}, \nu(\text{ReO}) = 750 \text{ m}, \nu_s(\text{CF}_3) = 1200 \text{ s},$

$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3) = 1150 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3CN)

367 nm ($\epsilon = 144 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

473 nm ($\epsilon = 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

368 nm, 481 nm

¹³C-NMR-Spektrum: (in CD₃CN)

δ = 52,40 - 58,07	(12s / -CH ₂ CH ₂ -)
δ = 115,42 - 124,46	(q / -CF ₃ , ¹ J _{C-F} = 262,8 Hz)
δ = 166,18 - 167,30	(q / -OCO, ² J _{C-F} = 32,4 Hz)
δ = 211,54	(s / -CO)

Cyclisches Voltammogramm:

- a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:
 E_{pox}(irrev.) = +0,948 V vs Fc⁺/Fc
 E_{pred}(irrev.) = -1,841 V vs Fc⁺/Fc
- b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:
 E_{pred}(irrev.) = -1,08 V vs NHE

[Nitrosyl-carbonyl-fluoro-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-fluorid

[(tacn)Re(NO)(CO)F]F 22

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)]BF₄ wurden in 20 mL 40%-iger Fluorwasserstoffsölösung gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierten nach 3 d orangefarbene Kristalle aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 89%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	20,44	3,68	13,62	9,24	45,26
gefunden:	20,13	3,42	13,54	9,08	44,97

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

ν(NO) = 1720 s

ν(CO) = 1970 s

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

454 nm (ε = 56 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

462 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in D₂O)

δ = 2,71 - 3,49 (m / 12 H / -CH₂CH₂-)

Cyclisches Voltammogramm:

- a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,835 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$
 $E_{\text{pox(irrev.)}} = +0,965 \text{ V vs } \text{Fc}^+/\text{Fc}$
- b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,05 \text{ V vs NHE}$

[Nitrosyl-carbonyl-chloro-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-chlorid

[(tacn)Re(NO)(CO)Cl]Cl **23**

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)](BF₄)₂ wurden in 20 mL 37%-iger Salzsäure gelöst und 2 h im Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer wurde das Volumen auf ca. 10 mL eingengt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte nach 2 d das Produkt in Form hellroter Kristalle aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 92%

Zur weiteren Reinigung erfolgte eine Umkristallisation in H₂O/Aceton-Gemischen.

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	18,93	3,41	12,61	15,96	41,91
gefunden:	19,06	3,36	12,78	15,92	41,05

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1710 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

378 nm ($\epsilon = 72 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

484 nm ($\epsilon = 54 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

380 nm, 492 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in D₂O)

$\delta = 2,72 - 3,52 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

Cyclisches Voltammogramm:

- a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,83 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$
 $E_{\text{pox(irrev.)}} = +0,962 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$
- b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,15 \text{ V vs NHE}$

[Nitrosyl-carbonyl-chloro-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-[1-S-3-Bromcamphersulfonatmonohydrat]*

[(tacn)Re(NO)(CO)] [1-S-C₁₀H₁₄BrO₄S] **24**

Methode A:

0,45 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)Cl]Cl wurden in 10 mL H₂O gelöst und mit einer Lösung von 0,66 g (2 mmol) 1-S-3-Bromcamphersulfonsäure-8-Monohydrat in 5 mL Aceton versetzt. Nach ein paar Tagen kristallisierte das rote Produkt aus. Es wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 52%

Das Produkt wurde zweimal aus H₂O/Aceton-Gemischen umkristallisiert.

Methode B:

Zu 0,75 g (1 mmol) [(tacn)Re*(NO)(CO)(CH₃)] [1-S-C₁₀H₁₄BrO₄S] wurden 20 mL 37%-ige HCl gegeben und 2 h im Rückfluß erhitzt. Nach Reduzierung des Reaktionsvolumens auf 10 mL fielen innerhalb von 2 d rote Kristalle des Produktes an.

Ausbeute: 92%

Das Produkt wurde aus H₂O/Aceton-Gemischen umkristallisiert.

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	27,56	4,49	7,56	4,79	25,13
gefunden:	27,33	4,45	7,52	4,71	24,71

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1710 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$

$\nu(\text{SO}_2) = 1140 \text{ m}, 1200 \text{ m}$

CD-Spektrum: (in H₂O)

308 nm ($\Delta\epsilon = +2,789$)

510 nm ($\Delta\epsilon = -0,054$)

[Nitrosyl-carbonyl-bromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-bromid

[(tacn)Re(NO)(CO)Br]Br **25**

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)]BF₄ wurden in 20 mL 48%-iger Bromwasserstoffsäure gelöst und 5 h im Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer wurde das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte das rote Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Umkristallisieren erfolgte in H₂O/Aceton-Gemischen.

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	15,77	2,84	10,51	29,97	34,92
gefunden:	14,81	2,72	10,16	30,04	34,51

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

391 nm ($\epsilon = 61 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

489 nm ($\epsilon = 76 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

379 nm, 495 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in D₂O)

$\delta = 2,73 - 3,45 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

Cyclisches Voltammogramm:

- a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,825 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$
 $E_{\text{pox(irrev.)}} = +0,967 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$
- b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:
 $E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,10 \text{ V vs NHE}$

[Nitrosyl-carbonyl-jodo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-jodid

[(tacn)Re(NO)(CO)I]I **26**

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)]BF₄ wurden in 20 mL 40%-iger Jodwasserstoffsäure gelöst und 3 h refluxiert. Am Rotationsverdampfer wurde das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte nach 2 d das rotviolette Produkt aus. Es wurde abgesaugt, mehrfach mit CCl₄ und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 97%

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	13,41	2,41	8,94	40,47	26,69
gefunden:	13,15	2,37	8,45	39,97	28,18

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1935 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

389 nm ($\epsilon = 76 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

492 nm ($\epsilon = 117 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

390 nm, 498 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in D₂O)

$\delta = 2,76 - 3,52 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

Cyclisches Voltammogramm:

a) in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,827 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E_{\text{ox(irrev.)}} = +0,965 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

b) in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,08 \text{ V vs NHE}$

[(tacn)Re(NO)(CO)X]PF₆ (X = F, Cl, Br, I)

1 mmol der entsprechenden Verbindung wurde in 10 mL Wasser gelöst und mit 5 mL einer kalt gesättigten wässrigen NaPF₆-Lösung versetzt. Nach einigen Tagen kristallisierten

die Produkte aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Umkristallisieren erfolgte in Aceton/Wasser-Gemischen.

[Nitrosyl-carbonyl-jodomethyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-tetrafluoroborat-monoacetonitril

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ 27

Zu einer Lösung von 0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)\text{BF}_4]$ in 50 mL abs. Ethanol wurden unter Argon-Schutzgas 0,13 g (1 mmol) I_2 in 10 mL abs. Ethanol gegeben. Nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde mit CCl_4 gewaschen und danach in CH_3CN umkristallisiert. Die braune Verbindung wurde mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 97%

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	18,70	3,14	10,90	19,76	29,00
gefunden:	18,73	3,17	9,93	19,69	28,11

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1940 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3CN)

361 nm ($\epsilon = 98 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

360 nm

^1H -NMR-Spektrum: (in CD_3CN)

$\delta = 2,90 - 3,52$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 3,70 / 3,87$ (2 q / 2 H / $-\text{CH}_2\text{I}$ / J = 6 Hz)

$\delta = 5,25 / 5,95 / 6,95$ (3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

^{13}C -NMR-Spektrum: (DEPT / in CH_3CN)

$\delta = 49,83 - 53,47$ (7 s / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{I}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E_{\text{pred}}(\text{irrev.}) = -2,15 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E^{\text{f}} = +0,755 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$[\mu-(2\text{-Oxa-propan-1,3-diid})\text{-bis-}[\text{nitrosyl-carbonyl-(1,4,7-triaza-cyclononan)}]\text{-Rhenium(I)}]\text{-jodid}$

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]\text{I}_2$ **28**

Methode A:

Zu einer Lösung von 0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{-(CH}_3\text{)}]\text{BF}_4$ in 10 mL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemisches (1:1) wurden 5 mL einer kaltgesättigten wäßrigen NaI-Lösung gegeben und 60 min auf 50°C erwärmt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierten nach 10 d orangerote Kristalle des Produktes aus.

Methode B:

Zu einer Lösung von 0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{-(CH}_3\text{)}]\text{BF}_4$ in 10 mL H_2O wurde eine Lösung von 0,13 g (1 mmol) I_2 , gelöst in 5 mL Ethanol, gegeben. Nach 4 d Stehenlassen an der Luft wurde das kristalline Produkt abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeuten (nach beiden Methoden): ca. 40%

Methode C:

0,65 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{I}$ wurden in 10 mL H_2O gelöst. Aus der roten Lösung kristallisierte nach 3 d das Produkt aus.

Ausbeute: 30%

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	18,39	3,28	10,73	24,30	35,65
gefunden:	18,50	3,40	10,70	24,40	34,92

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1680 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1920 \text{ s}$

$\nu(\text{CH}) = 2750 - 2990 \text{ b,w}$

$\nu(\text{CH}_2\text{OCH}_2) = 1050 \text{ m}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

482 nm ($\epsilon = 89 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

491 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in DMSO-d₆)

δ = 2,85 - 3,40	(m / 24 H / -CH ₂ CH ₂ -)
δ = 4,00 / 4,30 / 4,65 / 5,00	(4 d / 4 H / -CH ₂ OCH ₂ -)
δ = 6,10 / 6,41 / 6,63 / 6,92	(4 s / 4 H / -NH)
δ = 7,51	(s / 2 H / -NH)

¹³C-NMR-Spektrum: (DEPT / in DMSO-d₆)

δ = 46,72 - 53,85	(12 s / -CH ₂ CH ₂ -)
δ = 71,72 - 72,14	(2 s / -CH ₂ OCH ₂ -)
δ = 220,14 / 220,96	(2 s / -CO)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

E_{pred(irrev.)} = -2,150 V vs Fc⁺/Fc

E^f = +0,775 V vs Fc⁺/Fc

[Nitrosyl-carbonyl-bromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(II)]-bromid

[(tacn)Re(NO)(CO)Br]Br₂ **29**

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)BF₄] wurden in 10 mL konz. CF₃COOH gelöst. Nach Zugabe von 0,16 g (1 mmol) Br₂ wurde 24 h zugedeckt gerührt. Das grüne Produkt kristallisierte aus und wurde abgesaugt, mit CCl₄ und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 65%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	13,72	2,47	9,14	39,10	30,37
gefunden:	13,66	2,43	9,15	38,87	29,55

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

ν(NO) = 1740 s

ν(CO) = 1980 s

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

403 nm (ε = 1079 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

660 nm (ε = 42 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

720 nm (sh)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

400 nm, 656 nm

Magnetische Messung:

$\mu_{\text{eff}} = 1,53$ B. M. (293 K)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E^{\text{f}} = -0,62$ V vs Fc⁺/Fc

[Nitrosyl-methyl-bromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]

[(tacn)Re(NO)(CH₃)Br] 30

0,62 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)Br]Br₂ wurden in 10 mL H₂O gelöst und mit 0,08 g (2 mmol) NaBH₄ versetzt. Die Lösung färbte sich unter Gasentwicklung rosa. Nach kurzer Zeit fiel ein violetter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 55%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	19,10	4,12	12,73	18,15	42,29
gefunden:	19,11	4,02	12,74	17,87	41,56

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1600$ s

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

364 nm, 546 nm

[Nitrosyl-dibromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(II)]-bromid

[(tacn)Re(NO)Br₂]Br 31

Methode A:

0,45 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CH₃)Br] wurden in 50 mL CHCl₃ suspendiert, mit 0,8 g (5 mmol) Br₂ versetzt und 5 h im Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten Reaktionslösung kristallisierte das grüne Produkt aus, das abgesaugt, mit CCl₄ und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 97%

Methode B:

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)]BF₄ wurden in 15 mL konz. CF₃COOH gelöst und mit 1,6 g (10 mmol) Br₂ versetzt. Anschließend wurde 24 h gerührt. Das auskristallisierte grün-

ne Produkt wurde abgesaugt, mit CCl_4 und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 87%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	12,32	2,59	9,58	40,97	31,83
gefunden:	11,68	2,66	9,37	40,01	31,11

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1740 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

401 nm ($\epsilon = 1120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

648 nm ($\epsilon = 44 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

702 nm (sh)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

397 nm, 647 nm

Magnetische Messung:

$\mu_{\text{eff}} = 1,70 \text{ B. M. (293 K)}$

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$\text{E}^{\text{f}} = -0,80 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

[Nitrosyl-dibromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]

[(tacn)Re(NO)Br₂] **32**

0,59 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)Br₂]Br wurden in 50 mL entgastem CH₃OH gelöst, mit 0,40 g Zinkamalgalg versetzt und weitere 15 min entgast. Das Zinkamalgalg wurde unter Argon nach 2 h abgetrennt. Danach wurde die Lösung unter Sauerstoffausschluß 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das auskristallisierte dunkelgrüne Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 71%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	14,27	3,00	11,09	31,64	36,86
gefunden:	14,24	2,88	11,01	31,21	36,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1600 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

396 nm ($\epsilon = 517 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

528 nm ($\epsilon = 204 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

395 nm, 525 nm

[Nitrosyl-carbonyl-(N,N'-dimethylhydrazido(1-))-(1,4,7-triaza-cyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

[(tacn)Re(NO)(CO)(NCH₃NHCH₃)]BF₄ **33**

a) *Herstellung der CH₃NHNHCH₃-Lösung:*

1,34 g (0,01 mol) CH₃NHNHCH₃·2HCl wurden in 200 mL CH₃OH mit 1,20 g (0,02 mol) KOH 24 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren des in CH₃OH schwerlöslichen KCl mußte die 0,05 N Lösung des freien N,N'-Dimethylhydrazins gut verschlossen aufbewahrt werden.

b) *Darstellung des Komplexes:*

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden in 100 mL entgastem CH₃OH suspendiert. Nach Zugabe von 50 mL der 0,05 N CH₃NHNHCH₃-Lösung wurde 25 h unter Argon im Rückfluß erhitzt, wobei allmählich eine klare rote Lösung entstand, deren Volumen nach Beendigung der Reaktionszeit auf ca. 50 mL eingengt wurde. Das dabei auskristallisierte rote Produkt wurde abgesaugt und in H₂O umkristallisiert. Die rote kristalline Verbindung wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 87%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	20,82	4,27	16,19	14,64	35,86
gefunden:	20,75	4,24	16,17	14,24	35,12

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$

$\nu(\text{CH}) = 2700 - 2820 \text{ m}$

$\nu(\text{NH}) = 3250 \text{ m}$

$\nu(\text{NN}) = 970 \text{ m}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

375 nm (ϵ = 58 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

487 nm (ϵ = 48 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

368 nm, 483 nm

¹H-NMR-Spektrum: (in CD₃CN)

δ = 2,93 - 3,70 (m / 12 H / -CH₂CH₂-)

δ = 3,18 / 3,20 (2 s / 6 H / -NCH₃NHCH₃)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N LiClO₄/H₂O; GC-AE:

E_{poX}(irrev.) = +1,345 V vs NHE

[Nitrosyl-carbonyl-isocyanato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

[(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ **34**

Methode A: Herstellung des Komplexes mit NH₂OH

a) Herstellung der NH₂OH-Lösung:

6,95 g (0,1 mol) NH₂OH·HCl wurden in 100 mL CH₃OH mit 5,6 g (0,1 mol) KOH 24 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren des in CH₃OH schwerlöslichen KCl muß die 1 N Hydroxylaminlösung gut verschlossen aufbewahrt werden.

b) Darstellung des Komplexes:

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden in 100 mL entgastem CH₃OH suspendiert und mit 10 mL der 1 N NH₂OH-Lösung versetzt. Sofort entstand eine rote Lösung, die 24 h gerührt wurde. Nach dem Einengen des Volumens auf ca. 50 mL konnte das rote Produkt isoliert werden. Es wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 78%

Methode B: Darstellung des Komplexes mit NaN₃

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden in 100 mL entgastem CH₃OH suspendiert und mit 0,07 g (1 mmol) NaN₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h im Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit entstand eine rote Lösung, die wie unter Methode A beschrieben aufgearbeitet wurde.

Ausbeute: 87%

Methode C: Darstellung des Komplexes mit $N_2H_4 \cdot H_2O$

Zur Herstellung des Komplexes mußte eine frische 99%-ige Hydrazinlösung verwendet werden.

0,58 g (1 mmol) $[(tacn)Re(NO)(CO)_2](BF_4)_2$ wurden in 100 mL entgastem CH_3OH suspendiert und mit 0,04 mL (1 mmol) Hydrazinlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h auf $60^\circ C$ erwärmt und dann weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der roten Lösung ist unter Methode A beschrieben.

Ausbeute: 92%

Methode D: Herstellung des Komplexes mit NH_2NHCH_3

Aus der 78%-igen Methylhydrazinlösung wurde zunächst eine methanolische 1 N Lösung hergestellt.

0,58 g (1 mmol) $[(tacn)Re(NO)(CO)_2](BF_4)_2$ wurden in 100 mL entgastem CH_3OH suspendiert, mit 10 mL 1 N NH_2NHCH_3 -Lösung versetzt, 6 h auf $60^\circ C$ erwärmt und weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der roten Lösung erfolgte in der unter Methode A beschriebenen Art und Weise.

Ausbeute: 90%

Methode E: Herstellung des Komplexes mit $NH_2N(CH_3)_2$

Aus der 97%-igen N,N' -Dimethylhydrazinlösung wurde zunächst eine methanolische 1 N Lösung hergestellt. Die Darstellung des Komplexes erfolgte wie unter Methode D beschrieben.

Ausbeute: 89%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	19,14	3,01	13,95	15,14	37,08
gefunden:	19,14	3,08	14,00	15,40	36,95

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(NO)$ = 1700 s

$\nu(CO)$ = 1950 s

$\nu(CN)$ = 2220 s

$\nu(CO)$ = 1340 m

$\delta(NCO)$ = 590 w

Massenspektrum:

$m/e = 416, 371, 244, 185, 183$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

378 nm ($\epsilon = 98 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

495 nm ($\epsilon = 106 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

382 nm, 492 nm

^1H -NMR-Spektrum: (in CD_3OD)

$\delta = 3,00 - 3,80$ (m / 12 H / $-CH_2CH_2-$)

$\delta = 6,41 / 6,92 / 7,65$ (3 s / 3 H / $-NH$)

^{13}C -NMR-Spektrum: (in $D_2O/CDCl_3$)

$\delta = 47,05 - 51,98$ (6 s / $-CH_2CH_2-$)

$\delta = 131,70$ (s / $-NCO$)

$\delta = 205,97$ (s / $-CO$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N $TBAPF_6/CH_3CN$; GC-AE:

$E_{pred(irrev.)} = -1,835 \text{ V vs } Fc^+/Fc$

$E_{ox(irrev.)} = +0,965 \text{ V vs } Fc^+/Fc$

[Nitrosyl-diisocyanato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]

[(tacn)Re(NO)(NCO)₂] 35

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden in 100 mL entgastem CH_3OH suspendiert, mit 3,2 mL (0,1 mol) N_2H_4 -Lösung versetzt, 3 h im Rückfluß erhitzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen der dunkelroten Lösung wurde auf ca. 10 mL eingengt. Danach konnte das dunkelrote Produkt unter Argon abgesaugt und mit Diethylether gewaschen werden.

Ausbeute: 60%

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	22,38	3,52	19,57	43,36
gefunden:	22,25	3,83	19,91	42,81

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1620 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1320 \text{ m}$

$\nu(\text{CN}) = 2200 \text{ s} / 2220 \text{ s}$

$\delta(\text{NCO}) = 600 \text{ m}$

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

550 nm

[Nitrosyl-carbonyl-ammin-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-chlorid (-bromid)

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2 \quad (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}) \quad \mathbf{36}$

0,51 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurden in 20 mL CH_3OH gelöst und tropfenweise mit 37%-iger HCl bzw. 48%-iger HBr versetzt, bis ein Farbumschlag nach gelb erfolgte. Bei Verwendung von HBr fiel das honigfarbene Produkt sofort aus der Lösung aus. Im Falle von HCl konnten beim Stehenlassen an der Luft Kristalle isoliert werden, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 80-97%

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_2$

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	15,28	3,30	12,73	29,05	33,84
gefunden:	15,25	3,34	12,74	29,29	33,81

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1720 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1970 \text{ s}$

$\nu(\text{NH}_3) = 3020 \text{ m}$

$\delta(\text{NH}_3) = 1625 \text{ m}$

$\delta_s(\text{NH}_3) = 1310 \text{ m}$

$\delta(\text{H-N-Re}) = 970 \text{ m}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

375 nm ($\epsilon = 158 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

460 nm ($\epsilon = 100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

369 nm, 453 nm

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

E_{pred(irrev.)} = -1,735 V vs Fc⁺/Fc

E_{poz(irrev.)} = +0,965 V vs Fc⁺/Fc

¹H-NMR-Spektrum: (in DMSO-d₆)

δ = 2,95 - 3,40 (m / 12 H / -CH₂CH₂-)

δ = 5,05 (s / 3 H / -NH₃)

δ = 6,85 / 7,40 / 8,35 (3 s / 3 H / -NH)

[Nitrosyl-carbonyl-ammin-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(II)]-bromid

[(tacn)Re(NO)(CO)(NH₃)]Br₃ **37**

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 30 mL eines Aceton/H₂O-Gemischs (2:1) gelöst und 20 min entgast. Nach Zugabe von 0,48 g (3 mmol) Br₂ entstand sofort eine grüne Lösung, aus der nach kurzer Zeit das grüne Produkt ausfiel, das unter Argon abgesaugt, mit CCl₄ und Diethylether gewaschen und unter Argon aufbewahrt wurde.

Ausbeute: 93%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	13,34	2,88	11,12	38,04	29,55
gefunden:	13,30	3,19	11,28	37,87	29,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

ν(NO) = 1740 s

ν(CO) = 1990 s

ν(NH₃) = 3320 m

δ(NH₃) = 1625 m

δ_s(NH₃) = 1310 m

δ(H-N-Re) = 970 m

Magnetische Messung:

μ_{eff} = 1,71 B. M. (293 K)

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

396 nm (ε = 1340 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

620 nm (ε = 58 L·mol⁻¹·cm⁻¹)

690 nm (sh)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃OH; GC-AE:

E^f = -0,64 V vs Fc⁺/Fc

[Nitrosyl-carbonyl-trifluormethansulfonato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-trifluormethansulfonat

[(tacn)Re(NO)(CO)(OSO₂CF₃)](OSO₂CF₃) **38**

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 5 mL frisch destillierter, konzentrierter Trifluormethansulfonsäure 24 h verschlossen bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 mL getrocknetem Diethylether fiel das hellgelbe Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 87%

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	16,10	2,26	8,35	27,73
gefunden:	16,05	2,30	8,11	27,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) =$	1760 s
$\nu(\text{CO}) =$	1990 s
$\nu(\text{SORE}) =$	1380 s
$\nu(\text{SO}_2) =$	1120 s / 1250 s
$\nu_s(\text{CF}_3) =$	1220 m
$\nu_{as}(\text{CF}_3) =$	1200 m

UV/VIS-Spektrum: (in CH₃CN)

370 nm ($\epsilon = 160 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

475 nm ($\epsilon = 68 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

380 nm, 480 nm

[Nitrosyl-carbonyl-formiato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-tetrafluoroborat

[(tacn)Re(NO)(CO)(OCOH)]BF₄ **39**

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 50 mL abs. CH₃OH gelöst und mit 10 mL konzentrierter Ameisensäure versetzt. Danach wurde die Reaktionslösung 2 h auf 60°C

erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs rote Lösung färbte sich gelb. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand blieb ein gelbes Öl, das in 30 mL Aceton gelöst und mit 5 mL einer kaltgesättigten Lösung von NaBF_4 in abs. Aceton versetzt wurde. Nach Zugabe von ca. 50 mL Diethylether fiel das hellgelbe Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 67%

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	19,02	3,20	11,09	36,86
gefunden:	19,23	3,44	11,18	36,10

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) =$	1680 s
$\nu(\text{CO}) =$	1950 s
$\nu(\text{C}=\text{O}) =$	1650 m
$\nu(\text{O}-\text{C}) =$	1440 m
$\nu(\text{ReOC}) =$	700 m

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3CN)

340 nm ($\epsilon = 120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

452 nm ($\epsilon = 78 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

350 nm, 460 nm

^1H -NMR-Spektrum: (in D_2O)

$\delta = 2,80 - 3,50$	(m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 6,60 / 6,75 / 7,80$	(3 s / 3 H / $-\text{NH}$)
$\delta = 8,20$	(s / 1 H / $-\text{COOH}$)

^{13}C -NMR-Spektrum: (in D_2O)

$\delta = 45,95 - 52,80$	(m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 165,84$	(s / $-\text{COOH}$)
$\delta = 207,67$	(s / $-\text{CO}$)

[Nitrosyl-carbonyl-methylcarbamato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]jodid

[(tacn)Re(NO)(CO)(NHCO(OCH₃))]I **40**

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 50 mL CH₃OH gelöst und mit 0,3 g (2 mmol) NaI versetzt. Die Lösung wurde 2 h auf 50°C erwärmt und weitere 24 h zugedeckt bei Raumtemperatur gerührt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte das gelbe Produkt aus, das abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 51%

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	19,23	3,41	12,46	22,57	33,11
gefunden:	19,12	3,43	12,51	21,98	32,40

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{NO}) = 1680 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$

$\nu(\text{NH}) = 3220 \text{ m}$

$\nu(\text{CH}) = 2800 \text{ m}$

$\nu(\text{C=O}) = 1640 \text{ m}$

$\nu(\text{CO}) = 1090 \text{ m}$

¹H-NMR-Spektrum: (in DMSO-d₆)

$\delta = 2,85 - 3,40 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

$\delta = 5,65/6,49/7,30/7,95 \quad (4 \text{ s} / 4 \text{ H} / -\text{NH})$

$\delta = 3,50 \quad (\text{s} / 3 \text{ H} / -\text{OCH}_3)$

[Nitrosyl-carbonyl-ethylcarbamato-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]jodid-triethanol

[(tacn)Re(NO)(CO)(NHCO(OC₂H₅))]I · 3C₂H₅OH **41**

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 50 mL C₂H₅OH gelöst und mit 0,45 g (3 mmol) NaI versetzt. Die Lösung wurde 3 h auf 60°C erwärmt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Beim Stehenlassen an der Luft kristallisierte das gelbe Produkt aus, das abgesaugt, mit Di-

ethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Ausbeute: 45%

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	26,45	5,41	9,64	17,47	25,63
gefunden:	25,93	5,45	9,60	17,11	25,00

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1680 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$

$\nu(\text{NH}) = 3250 \text{ m}$

$\nu(\text{CH}) = 2820 \text{ m}$

$\nu(\text{C=O}) = 1630 \text{ m}$

$\nu(\text{CO}) = 1050 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 2,80 - 3,45$ (m / 21 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, HOCH_2CH_3)

$\delta = 1,00 / 1,10$ (2 t / 12 H / $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, HOCH_2CH_3)

$\delta = 3,50$ (q / 2 H / $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ / $J = 6 \text{ Hz}$)

[Nitrosyl-carbonyl-(N-nitrosomethylcarbam)- (1,4,7-triaza-cyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OCH}_3))](\text{BF}_4)_2$ **42**

Methode A:

0,51 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurden in 50 mL entgastem CH_3OH gelöst und mit 0,12 g (1 mmol) NOBF_4 versetzt. Nach 2 d Rühren unter Sauerstoffausschluß wurde das Volumen der nun gelben Lösung am Rotationsverdampfer auf die Hälfte verringert. Das ausgefallene gelbe Produkt wurde unter Argon abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 48%

Methode B:

0,57 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NHCO}(\text{OCH}_3))]\text{I}$ wurden in 50 mL entgastem CH_3OH gelöst und mit 0,24 g (2 mmol) NOBF_4 versetzt. Nach 2 d Rühren unter Sauerstoffausschluß konnte das Produkt wie unter Methode A beschrieben isoliert werden.

Ausbeute: 51%

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	16,61	2,95	12,91	23,35	28,60
gefunden:	16,21	3,05	12,80	23,11	28,01

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) =$	1740 s
$\nu(\text{CO}) =$	1970 s
$\nu(\text{NH}) =$	3220 m
$\nu(\text{CH}) =$	2800 m
$\nu(\text{C=O}) =$	1650 m
$\nu(\text{NNO}) =$	1580 m

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 2,90 - 3,40$	(m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 3,50$	(s / 3 H / $-\text{OCH}_3$)
$\delta = 4,00 / 5,31 / 5,92 / 6,65$	(4 s / 4 H / $-\text{NH}$)

[Nitrosyl-carbonyl-(N-nitrosoethylcarbamato)-(1,4,7-triaza-cyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat-triethanol
[(tacn)Re(NO)(CO){NH(NO)CO(OC₂H₅)}](BF₄)₂·3C₂H₅OH **43**

Methode A:

0,51 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ wurden in 50 mL entgastem C₂H₅OH gelöst, mit 0,12 g (1 mmol) NOBF₄ versetzt und 2 d unter Sauerstoffausschluß gerührt. Das Volumen des Lösungsmittels wurde am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt. Das ausgefallene Produkt wurde unter Argon isoliert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 52%

Methode B:

0,73 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO){NHCO(OC₂H₅)}]I·3C₂H₅OH wurden in 50 mL entgastem C₂H₅OH gelöst und mit 0,24 g (2 mmol) NOBF₄ versetzt. Nach 2 d Rühren unter Sauerstoffausschluß wurde das Produkt wie unter Methode A beschrieben isoliert.

Ausbeute: 53%

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	23,93	4,90	10,47	18,92	23,18
gefunden:	23,48	4,83	10,45	18,91	22,58

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1740 \text{ s}$
 $\nu(\text{CO}) = 2000 \text{ s}$
 $\nu(\text{NH}) = 3290 \text{ m}$
 $\nu(\text{C=O}) = 1650 \text{ m}$
 $\nu(\text{NNO}) = 1580 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 3,00 - 3,60$ (m / 21 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, HOCH_2CH_3)
 $\delta = 1,10 / 1,20$ (2 t / 12 H / $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$, HOCH_2CH_3)
 $\delta = 4,00$ (q / 2 H / $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ / $J = 6 \text{ Hz}$)
 $\delta = 5,60/5,95/6,20/6,54$ (4 s / 4 H / $-\text{NH}$)

[Nitrosyl-carbonyl-(N-nitrosocyanat)-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]tetrafluoroborat

$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{NO})\text{CO})](\text{BF}_4)_2$ **44**

0,51 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ wurden in 50 mL entgastem CH_3CN gelöst, mit 0,12 g (1 mmol) NOBF_4 versetzt und 2 d unter Sauerstoffausschluß gerührt. Das Volumen der grau-violetten Lösung wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingeeengt. Nach Zugabe von 50 mL Diethylether fiel das grau-violette Produkt aus, das abgesaugt und mit Diethylether gewaschen wurde.

Ausbeute: 42%

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	15,53	2,45	13,58	24,56	30,08
gefunden:	15,31	2,41	13,08	24,16	29,27

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1700 \text{ s}$
 $\nu(\text{CO}) = 1950 \text{ s}$
 $\nu(\text{NNO}) = 1590 \text{ m}$
 $\nu(\text{CO}) = 1320 \text{ m}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in CD_3CN)

$\delta = 2,70 - 3,50$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
 $\delta = 4,77 / 5,73 / 6,05$ (3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

[Trichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(IV)]chlorid
[(tacn)ReCl₃]Cl **45**

Methode A:

0,39 g (3 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan wurden in 50 mL CH₂Cl₂ gelöst, 15 min mit Argon entgast und nach Zugabe von 0,48 g (1 mmol) K₂ReCl₆ 8 d bei Raumtemperatur unter Sauerstoffausschluß gerührt. Das gelbe Produkt wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem H₂O gewaschen und mit Diethylether getrocknet. Die Aufbewahrung mußte unter Argon erfolgen.

Ausbeute: 87%

Methode B:

In 10 mL H₂O, das mit HCl angesäuert wurde (pH = 5) wurden 0,48 g (1 mmol) K₂ReCl₆ gelöst. Diese Lösung wurde entgast und langsam zu einer ebenfalls entgasten Lösung von 0,39 g (3 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan in 50 mL C₂H₅OH unter Sauerstoffausschluß getropft. Das ausgefallene gelbe Produkt mußte sofort abgesaugt werden. Es wurde mit Diethylether getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Ausbeute: 70%

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	15,77	3,31	9,19	31,02	40,73
gefunden:	16,08	3,30	8,86	30,88	39,84

Magnetische Messung:

$\mu_{\text{eff}} = 3,41$ B. M. (293 K)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

630 nm, 708 nm, 1100 nm, 1120 nm

[Trichloro-(N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(IV)]chlorid

[(Me₃tacn)ReCl₃]Cl **46**

0,44 g (3 mmol) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan wurden mit 0,48 g (1 mmol) K₂ReCl₆ entsprechend den für die

Verbindung $[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{Cl}$ beschriebenen Methoden umgesetzt.

Ausbeute nach Methode A: 85%

Ausbeute nach Methode B: 53%

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	15,30	3,21	8,92	30,10	39,52
gefunden:	15,15	3,30	8,91	29,87	39,01

Magnetische Messung:

$\mu_{\text{eff}} = 3,65$ B. M. (293 K)

Festkörper-Reflexionsspektrum: (KBr)

650 nm, 716 nm, 1065 nm, 1113 nm

[Trichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(IV)]perrhenat

$[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{ReO}_4$ **45**

[Trichloro-(N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(IV)]perrhenat

$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{ReO}_4$ **46**

Erfolgten die oben angegebenen Darstellungsmethoden an der Luft, so konnten die Trichlorokomplexe mit einem Perrhenat-Anion isoliert werden.

$[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{ReO}_4$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	10,73	2,25	6,26	15,83	55,42
gefunden:	10,69	2,38	6,06	15,41	54,87

$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{ReO}_4$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	10,51	2,21	6,13	15,50	54,29
gefunden:	10,08	2,20	6,11	15,25	53,77

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{ReO}) = 930 \text{ s} / 913 \text{ s}$

[Oxo-dihalogeno-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(V)]halogenid-diacetonitril

$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **47**

$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **48**

$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ **49**

Methode A:

1 mmol der Verbindungen $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReOX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden in 100 mL getrocknetem und frisch destilliertem CH_3CN gelöst und 20 min entgast. Nach Zugabe von 0,13 g (1 mmol) 1,4,7-Triazacyclononan wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelgrünen, voluminösen Niederschläge wurden unter Argon abgesaugt und mehrmals mit entgastem, getrocknetem Diethylether gewaschen.

Ausbeuten: 55-65%

Methode B:

1 mmol der Verbindungen $\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden mit 1 mmol 1,4,7-Triazacyclononan wie unter Methode A beschrieben umgesetzt.

Ausbeuten: 50-60%

$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	18,49	4,08	13,48	20,46	35,82
gefunden:	17,72	4,01	13,42	20,10	35,63

$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	14,71	3,24	10,73	36,70	28,51
gefunden:	13,82	3,20	10,52	36,67	28,04

$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$:

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	12,10	2,67	8,82	47,94	23,45
gefunden:	11,66	2,68	8,79	47,93	23,00

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: (in CH_3OH)

$\delta = 2,90 - 3,70$	(m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
$\delta = 3,10$	(s / 3 H / $-\text{CH}_3\text{CN}$)
$\delta = 5,20 - 6,90$	(3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl}$ **47**

$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br}$ **48**

$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I}$ **49**

Alle drei Komplexe wurden durch Umkristallisieren der Verbindungen $[(\text{tacn})\text{ReOX}_2]\text{X} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ in entgastem, frisch destilliertem und getrocknetem CH_3OH hergestellt.

Ausbeuten: 50–60%

$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl}$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	16,47	3,46	9,60	24,30	42,54
gefunden:	15,51	3,16	9,53	23,70	41,87

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{ReO}) = 940 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3OH)

374 nm ($\epsilon = 101 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

548 nm ($\epsilon = 55 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{OH}$; GC-AE:

$E_{\text{pred}}(\text{irrev.}) = -1,41 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E^f = -1,68 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br}$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	12,62	2,65	7,63	41,98	32,61
gefunden:	11,93	2,40	7,21	41,07	32,12

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{ReO}) = 930 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3OH)

388 nm ($\epsilon = 95 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

555 nm ($\epsilon = 47 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N $\text{TBAPF}_6/\text{CH}_3\text{OH}$; GC-AE:

$E_{\text{pred}}(\text{irrev.}) = -1,40 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E^f = -1,66 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

[(tacn)ReOI₂]I:

Analyse:	%C	%H	%N	%I	%Re
berechnet:	10,12	2,13	5,90	53,47	26,15
gefunden:	9,87	1,85	5,57	52,71	25,75

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{ReO}) = 925 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH₃OH)

396 nm ($\epsilon = 89 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

561 nm ($\epsilon = 50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃OH; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,45 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E^f = -1,65 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

[Trioxo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(VII)]X

[(tacn)ReO₃]X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4, \text{ReO}_4$) **50**

[(tacn)ReO₃]ReO₄

Methode A:

0,48 g (1 mmol) [(tacn)Re(CO)₃]Br wurden in 10 mL halbkonzentrierter HNO₃ gelöst und 24 h im Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer auf ca. 4 mL konnte das weiße, feinkristalline Produkt abgesaugt werden. Es wurde mit eiskaltem H₂O und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 43%

Methode B:

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ werden in 10 mL halbkonzentrierter HNO₃ gelöst und 24 h im Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte wie unter A beschrieben.

Ausbeute: 40%

Die Verbindung wurde aus H₂O/Aceton-Gemischen umkristallisiert.

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	11,75	2,47	6,85	60,70
gefunden:	11,49	2,34	7,05	59,71
<i>IR-Spektrum:</i>	(Angaben in cm^{-1})			
$\nu(\text{ReO}) =$	955 s / 930 s,b			

$[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4$)

Methode A:

0,48 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$ bzw. 0,41 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ wurden in 30 mL konz. H_2O_2 24 h im Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 5 mL eingengt. Dabei fielen die weißen Produkte aus, die abgesaugt, mit eiskaltem H_2O und Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 85%

Methode B:

0,58 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ wurden in 30 mL konz. H_2O_2 24 h im Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde wie unter A beschrieben aufgearbeitet. Das Produkt $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{BF}_4$ wurde isoliert.

Die Verbindungen wurden aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$ -Gemischen umkristallisiert.

$[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Cl}$:

<i>Analyse:</i>	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	18,07	3,79	10,53	8,89	46,69
gefunden:	18,01	3,41	9,87	8,11	46,10
<i>IR-Spektrum:</i>	(Angaben in cm^{-1})				
$\nu(\text{ReO}) =$	920 s / 945 s				

Massenspektrum:

$m/e = 364, 348, 219, 129$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$ (in D_2O)

$\delta = 3,05 - 3,52$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$^{17}\text{O-NMR-Spektrum:}$ (in D_2O)

$\delta = 728$

[Trioxo-(7-dehydro-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(VII)]

[(tacn)-ReO₃] 51

0,40 g (1 mmol) [(tacn)ReO₃]Cl wurden fein gemörsert und in 20 mL Aceton suspendiert. Nach Zugabe von 3 mL konz. NH₃ entstand sofort eine gelbe Suspension, aus der das gelbe Produkt abgesaugt wurde, das mit einigen Tropfen eiskaltem konz. NH₃ gewaschen und mit Diethylether getrocknet wurde. Ausbeute: 85%

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	19,90	3,90	11,60	51,41
gefunden:	19,71	3,93	11,41	51,03

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{ReO}) = 840 - 920 \text{ s, b}$

Massenspektrum:

$m/e = 363 \text{ (M}^+)$

UV/VIS-Spektrum: (in 0,1 N NaOH)

303 nm ($\epsilon = 3206 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

¹H-NMR-Spektrum: (in D₂O/NaOD)

$\delta = 2,90 - 3,81 \quad (\text{m} / 12 \text{ H} / -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

¹⁷O-NMR-Spektrum: (in D₂O)

$\delta = 703$

pK-Wert:

a) potentiometrisch: pK = 10,2

b) spektralphotometrisch: pK = 10,5

[Trioxo-(N,N',N''-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(VII)]X

[(Me₃tacn)ReO₃]X (X = Cl, ClO₄) 52

Zu einer Lösung von 0,37 g (1 mmol) [(tacn)-ReO₃] in wasserfreiem DMF wurden 0,32 g (3 mmol) Na₂CO₃ und 0,43 g (3 mmol) CH₃I gegeben und 2 h im Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 30 mL H₂O gelöst und mit 5 mL einer kaltgesättigten wäßrigen NaClO₄- bzw. NaCl-Lösung versetzt. Nach einiger Zeit kristallisierten die weißen Produkte aus,

die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet wurden.

Ausbeute: 60%

$[(Me_3tacn)ReO_3]Cl$:

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl	%Re
berechnet:	26,19	5,13	10,18	8,59	45,10
gefunden:	25,41	5,03	9,54	8,01	44,32

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(ReO) = 900 \text{ s} / 920 \text{ s}$

^1H -NMR-Spektrum: (in D_2O)

$\delta = 3,10 - 3,51$ (m / 12 H / $-CH_2CH_2-$)

$\delta = 3,60$ (s / 9 H / $-CH_3$)

^{13}C -NMR-Spektrum: (in D_2O)

$\delta = 56,06$ (s / $-CH_3$)

$\delta = 60,30$ (s / $-CH_2CH_2-$)

^{17}O -NMR-Spektrum: (in D_2O)

$\delta = 747$

$[Trioxo-(N,N',N''\text{-tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan})\text{-Rhenium(VII)}]bromid$

$[(C_6H_5CH_2)_3tacn)ReO_3]Br$ **53**

Zu einer Lösung von 0,37 g (1 mmol) $[(tacn)\text{-}ReO_3]$ in wasserfreiem DMF wurden 0,32 g (3 mmol) Na_2CO_3 und 0,5 mL (4 mmol) Benzylbromid gegeben, 1 h im Rückfluß erhitzt und weitere 24 h gerührt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende gelbe Öl mit 4 mL H_2O und 50 mL Aceton versetzt. Das weiße Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 68%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	45,44	4,66	5,89	11,20	26,09
gefunden:	44,78	4,35	5,92	10,15	27,35

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(CH)(Aryl) = 3000 \text{ w}$

$\nu(C=C) = 1600 \text{ w} / 1580 \text{ w} / 1480 \text{ w}$

$\delta(\text{CH})(\text{Aryl}) = 700 \text{ s} / 720 \text{ s}$
 $\nu(\text{ReO}) = 940 \text{ s} / 900 - 920 \text{ s}$ (aufgespalten)

¹H-NMR-Spektrum: (in DMSO-d₆)

$\delta = 3,01 / 3,70$ (2 m / 12 H / -CH₂CH₂-)

$\delta = 5,85$ (s / 6 H / -CH₂-)

$\delta = 7,48 / 7,65$ (2 m / 15 H / -C₆H₅)

¹³C-NMR-Spektrum: (in DMSO-d₆)

$\delta = 53,28$ (s / -CH₂CH₂-)

$\delta = 66,00$ (s / -CH₂-)

$\delta = 128,63 - 132,90$ (m / -C₆H₅)

[Dioxo-bromo-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(V)]

[(tacn)ReO₂Br] **54**

0,45 g (1 mmol) [(tacn)ReO₃]Br wurden in 5 mL H₂O gelöst, mit 30 mL Aceton versetzt und 20 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von Zinkamalgam wurde das Reaktionsgemisch 2 h unter Sauerstoffausschluß gerührt. Nach Abtrennung des Zinkamalgams wurde weitere 24 h gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Argon am Rotationsverdampfer abgetrennt. Das instabile grüne Produkt wurde unter Argon mit eiskaltem Methanol und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 65%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	16,87	3,54	9,84	18,70	43,58
gefunden:	15,93	3,64	8,91	17,82	42,51

IR-Spektrum: (Angaben in cm⁻¹)

$\nu(\text{ReO}) = 900 \text{ s} / 930 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H₂O)

427 nm ($\epsilon = 130 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

540 nm ($\epsilon = 51 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

[Bis-(μ-oxo)-dioxo-dibromo-(1,4,7-triazacyclononan)-dirhenium(V)]

[(tacn)Re₂O₄Br₂] **55**

Die Verbindung entstand aus dem Komplex [(tacn)ReO₂Br], der sich in wäßriger Lösung - unter Argon langsam und an

der Luft schnell - quantitativ in das violette Produkt umwandelt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 90%

Analyse:	%C	%H	%N	%Br	%Re
berechnet:	9,94	2,09	5,80	22,04	51,34
gefunden:	9,04	2,01	5,79	21,85	50,75

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{ReO}) = 790 \text{ s} / 820 \text{ s} / 900 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

554 nm ($\epsilon = 685 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

[Bis-(μ -oxo)-dioxo-diperrhenato-dirhenium(V)]

$[(\text{tacn})\text{Re}_4\text{O}_{12}]$ **56**

Methode A:

0,62 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ wurden in 50 mL eines entgasten H_2O /Aceton-Gemischs (1:4) gelöst, mit Zinkamalga m versetzt und 1 h im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Zinkamalga m s unter Luftzutritt wurde die Lösung violett, deren Volumen auf ca. 10 mL eingengt wurde. Das violette Produkt wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und unter Argon aufbewahrt.

Ausbeute: 38%

Methode B:

0,62 g (1 mmol) $[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{ReO}_4$ wurden in 30 mL eines H_2O /THF-Gemischs (1:2) gelöst, mit 0,08 g (2 mmol) NaBH_4 versetzt und 4 h im Rückfluß erhitzt. Das Volumen der Lösung wurde auf ca. 10 mL eingengt. Die entgaste restliche Lösung wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Innerhalb von 3 d kristallisierten violette Nadeln aus, die abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und unter Argon aufbewahrt wurden.

Ausbeute: 46%

Analyse:	%C	%H	%N	%Re
berechnet:	6,76	1,41	3,95	69,87
gefunden:	6,54	1,06	4,55	68,71

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{ReO}) = 890 - 940 \text{ s, b} / 790 \text{ s} / 820 \text{ s}$

UV/VIS-Spektrum: (in H_2O)

554 nm ($\epsilon = 685 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

[Nitrosyl-carbonyl-formyl-(1,4,7-triazacyclononan)-Rhenium(I)]-tetrafluoroborat

[(tacn)Re(NO)(CO)(CHO)]BF₄ 57

0,58 g (1 mmol) [(tacn)Re(NO)(CO)₂](BF₄)₂ wurden in 50 mL abs. Methanol suspendiert und 15 min mit Argon entgast. Nach Zugabe von 0,04 g (1 mmol) NaBH₄ entstand unter Gasentwicklung eine hellbraune Lösung. Dann wurde so lange Argon durch die Lösung geleitet, bis sich ein hellbrauner Feststoff absetzte, der unter Sauerstoffausschluß abgesaugt und mit abs. Diethylether gewaschen wurde. Die feuchtigkeitsempfindliche Substanz kann nur kurz unter Argon aufbewahrt werden.

Analyse:	%C	%H	%N	%F	%Re
berechnet:	19,64	3,30	11,45	15,54	38,06
gefunden:	18,45	3,58	11,10	15,93	37,21

IR-Spektrum: (Angaben in cm^{-1})

$\nu(\text{NO}) = 1740 \text{ s}$

$\nu(\text{CO}) = 1970 \text{ s}$

$\nu(\text{C=O}) = 1600 \text{ m}$

UV/VIS-Spektrum: (in CH_3CN)

320 nm ($\epsilon = 413 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

450 nm ($\epsilon = 71 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

¹H-NMR-Spektrum: (in CD_3OD)

$\delta = 2,91 - 3,50$ (m / 12 H / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 4,75 / 4,85 / 5,46$ (3 s / 3 H / $-\text{NH}$)

$\delta = 16,2$ (s / 1 H / $-\text{CHO}$)

¹³C-NMR-Spektrum: (in CD_3OD)

$\delta = 47,64 - 54,81$ (m / $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

$\delta = 208,19$ (s / $-\text{CO}$)

$\delta = 272,2$ (s / $-\text{CHO}$)

Cyclisches Voltammogramm:

in 0,1 N TBAPF₆/CH₃CN; GC-AE:

$E_{\text{pred(irrev.)}} = -1,885 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

$E_{\text{pox(irrev.)}} = +0,835 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$

7.2 Durchführung der Analysen

Die mikroanalytischen Bestimmungen der Elemente C, H, N, S und F wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt.

Cl, Br, I wurden zum Teil im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, zum Teil auch am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum bestimmt.

Die quantitative Gehaltsbestimmung des Rheniums erfolgte spektralphotometrisch nach der Methode von Maloche, Martin und Webb [207,208]. Dazu wurde folgendes Aufschlußverfahren [209] angewendet: 10-20 mg der Substanz mit höchstens 8 mg Re wurden oxidativ aufgeschlossen (Reinnickel-Tiegel, 500 mg Na_2O_2 und 500 mg NaOH). Sobald die Gasentwicklung beendet war, wurde 30 Sekunden auf Rotglut erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und auf

a) 500 mL H_2O (Re-Gehalt < 4 mg)

b) 1000 mL H_2O (Re-Gehalt > 4 mg)

aufgefüllt. 25 mL dieser Lösung wurden in einen 50 mL-Meßkolben gefüllt, mit 3 mL 37%-iger Salzsäure, 13 mL α -Furildioximlösung (700 mg α -Furildioxim in 200 mL Aceton) und mit frisch hergestellter SnCl_2 -Lösung (1 g SnCl_2 in 10 mL 1 N HCl) zur Marke aufgefüllt. Nach 45 min Reaktionszeit (es bildete sich ein violetter Re- α -Furildioximkomplex) wurde die Lösung bei einer Wellenlänge von 532 nm (1 cm-Küvette) gemessen. Die Eichgerade wurde mit KReO_4 im Bereich von $E = 0,01 - 1,3$ bestimmt. Die relative Genauigkeit des gesamten Analyseverfahrens beträgt 0,5%.

7.3 Durchführung der magnetischen Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der gepulverten Proben wurden mittels einer Faraday-Waage (elektronische Mikrowaa-

ge 7085 011 Sartorius, Bruker Magnet B-E 1088, kontinuierlich regelbare Temperiereinheit B VT-1000) zwischen 98 und 293 K in 5 K-Abständen gemessen. Eine diamagnetische Ligandenkorrektur wurde durchgeführt [210,211]. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte durch Rechnerprogramme teils an einem Perkin-Elmer 7300 Professional Computer, teils an einem Tandon PCA Computer [212,213].

7.4 Durchführung der elektrochemischen Messungen [214]

Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurden zwei Potentiostaten verwendet: 1) Modell M 173 der Firma Princeton Applied Research (PAR), bei dem über das Modul M 179 eine elektronische IR-Kompensation möglich war; 2) mikroprozessorgesteuerter Potentiostat PAR M 264 A Polarographic Analyzer Stripping Voltammeter in Kombination mit PAR SMDE 303 A (Meßzelle).

Als Programmer dienten die Modelle PAR M 175 und PAR M 264 A.

Als Meßzellen wurden die Modelle PAR SMDE 303 A (Hg-Elektrode) oder der Meßzellenstand E 554 der Firma Metrohm (Au-, GC-, Pt-Elektroden) verwendet.

Die Meßzellen bestanden in einer Drei-Elektroden-Anordnung; einer Quecksilber- bzw. einer planaren Gold-, Glassy-Carbon- oder Platinelektrode als Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl/ges. KCl-Referenzelektrode. Für Messungen in organischen Lösungsmitteln wurde als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/ges. LiCl in abs. Ethanol als Innenelektrolyt und Leitsalzlösung als Außenelektrolyt verwendet. Die Redoxpotentiale wurden auf Ferrocinium/Ferrocen bezogen [215].

Die Voltammogramme wurden graphisch auf einem XY-Schreiber BD 90 der Firma Kipp & Zonen wiedergegeben.

Zur Durchführung der Messungen wurden 15 mL (Metrohm) bzw. 10 mL (PAR SMDE 303 A) Leitsalzlösung in die Meßzelle

gegeben und 15 min mit Argon entgast. Über den gesamten Spannungsbereich wurde ein Leitsalz-Cyclovoltammogramm (scan 100 mV/s) aufgenommen. Anschließend wurde die zu vermessende Substanz ($c \approx 10^{-3}$ M) gelöst und mit Argon entgast. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Spannungsvorschub von 20 bis 500 mV/s aufgenommen. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte nach den von Nicholson und Shain ^[216] ausgearbeiteten diagnostischen Kriterien.

Als Lösungsmittel wurden dreifach destilliertes Wasser, Acetonitril (Spektranal) und Methanol (Spektranal) verwendet.

Als Leitsalz wurden in wäßriger Lösung unterschiedliche Puffersysteme, LiClO₄, NaOH p. a. verwendet. In nichtwäßrigem Medium wurde Tetra-n-butylammoniumhexafluorophosphat (Fluka) verwendet, das in Aceton/Ethanol umkristallisiert wurde.

7.5 Massenspektren

Die Massenspektren wurden auf einem Finnigan MAT CH-5 Instrument mit direktem Einlaß aufgenommen (70 eV, Quellentemperatur 250 °C).

7.6 NMR-Spektroskopie

Einige Protonenspektren wurden mit dem NMR-Gerät Bruker WP 80 bei einer Grundfrequenz von 80,13 MHz (Sweep 80,1315) aufgenommen. Ferner wurden ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, Homo-Cosy-, Hetero-Cosy-, DEPT- und ¹⁷O-NMR-Spektren mit dem NMR-Gerät Bruker AM 400 aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel dienten gleichzeitig als interner Standard. Im experimentellen und theoretischen Teil dieser Arbeit wurden folgende Abkürzungen benutzt: s = Sin-

gulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett.

7.7 Elektronenanregungsspektren

Die Absorptions- und Reflexionsspektren wurden mit einem Lambda 9 UV/VIS/NIR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Dazu wurden 1 cm-Quarzküvetten bzw. eine 60 mm-Reflexionskugel benutzt.

7.8 Durchführung der chiroptischen Messungen

Die chiroptischen Messungen wurden am Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Zur Messung des Circular dichroismus (CD) diente der Dichrograph Mark III der Firma Jobin Yvon. Alle vermessenen Lösungen zeigten in dem jeweiligen Wellenlängenbereich eine optische Dichte, die unter dem Wert 1,2 lag (gerätebedingte Notwendigkeit). Die Konzentration der Proben wurde so gewählt, daß eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ ausreichend war; die Registriergeschwindigkeit betrug 0,02 nm/s bei einer Zeitkonstante von 2. Die Aufnahme der Nulllinie nach jeder Messung erfolgte mit einer Registriergeschwindigkeit von 0,05 nm/s bei sonst gleichen Bedingungen. Die Umrechnung des vermessenen Originalspektrums wurde auf einem angeschlossenen Tandon PCA Computer durchgeführt und nach meist zwei- bis dreimaligem Glätten ausgeschrieben. Die dabei erhaltenen Werte für λ und $\Delta \epsilon_{\max}$ wurden angegeben. Zur Messung des Drehwertes α stand das Polarimeter 141 der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur, die Konzentration besitzt die Dimension g/100 mL.

7.9 Bestimmung des pK-Wertes

Der pK-Wert der Verbindung [(tacn)-ReO₃] wurde in einer 0,1 N KCl-Lösung durch Titration mit 2 N NaOH (Fixanal) bestimmt. Als Potentiograph diente das Gerät E 536 in Verbindung mit dem Multi-Dosimat 655 und einer Glaselektrode der Firma Metrohm. Nach Kalibrierung der Glaselektrode mit Pufferlösungen bekannten pH-Wertes wurden 30 mL 0,1 N KCl-Lösung in die Meßzelle einpipettiert, unter Argon entgast und bei 20°C unter Argon mit 2 N NaOH-Lösung titriert. Die Auswertung des pK-Wertes erfolgte zeichnerisch unter Anlegen der Tangenten und Ermittlung des Wendepunktes.

7.10 Durchführung der GC-Untersuchungen

Die GC-Untersuchungen wurden am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

a) Nachfolgend sind die Geräteparameter des für die CH₄-Identifizierung verwendeten GC-Chromatographen zusammengestellt:

Gerät: Perkin-Elmer Sigma 3B Capillary Chromatograph

Säule: Durchmesser 1/8", Füllung: Porapack (100-120 mesh), Länge 3 m

Trärgas: N₂, 200 kPa

Temperaturbereich: In 15 min waren 85°C erreicht, dann erfolgte ein Temperaturanstieg von 30°C/min bis 150°C.

Detektor: FID (T = 200°C)

Durchführung der Messung: Die Identifizierung des Methans, das bei der Substitutionsreaktion des Komplexes [(tacn)Re(NO)(CO)(CH₃)]BF₄ mit HCl entsteht, wurde folgendermaßen durchgeführt: In einem 2 mL-Meßkolben wurden 0,011 g (0,018 mol) Komplex mit 2 mL 1 N HCl versetzt. Der Kolben wurde sofort mit einem Septum verschlossen und zusätzlich mit Parafilm umwickelt, so daß kein Gas entweichen konnte. Nach ca. 2 d wurde

die GC-Untersuchung durchgeführt. Aus dem Meßkolben wurde 1 mL Gasvolumen entnommen und in die GC-Apparatur gespritzt. Obwohl der Chromatograph auf CH_4 , C_2H_6 und C_2H_4 geeicht war, konnte keine quantitative Auswertung erfolgen, da das genaue Gasvolumen und der Druck im Meßkolben nicht bekannt waren.

b) Für die gaschromatographische CO_2 -Identifizierung galten folgende Geräteparameter:

Gerät: Shimadzu GC-BA Chromatograph

Säule: Durchmesser 1/8", Füllung: Carbosieve S11 (120-140 mesh), Länge: 2 m

Trägergas: N_2 , 25 mL/min

Temperaturbereich: In 2 h waren 45°C erreicht, dann erfolgte ein Temperaturanstieg von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 140°C .

Detektor: WLD ($T = 60^\circ\text{C}$)

Durchführung der Messung: Die Identifizierung des CO_2 , das bei der säurekatalysierten Hydrolyse des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$ in wäßriger HCl entsteht, wurde folgendermaßen durchgeführt: 0,012 g (0,02 mmol) Komplex wurden in einem 2 mL-Meßkolben in 1 mL CH_3OH gelöst. Der mit einem Septum verschlossene Kolben wurde 10 min entgast. Danach wurde 1 mL einer entgasten 1 N HCl in den Kolben gespritzt. Das Septum wurde mit Parafilm umwickelt, so daß kein Gas entweichen konnte. Nach ca. 1 h wurde die GC-Untersuchung durchgeführt.

7.11 Kinetische Messungen

Die Durchführung der kinetischen Messungen entsprach den schon vorher beschriebenen Verfahren [217,218] .

a) *Kinetik der Substitutionsreaktionen des Methylkomplexes*
 $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$ mit HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$)

(siehe Kapitel 2.5.3.2)

Die Kinetik der Reaktionen ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht worden. Die Konzentration als Funktion der Zeit wurde spektralphotometrisch bei 430 nm verfolgt. Die Komplexkonzentration blieb in allen Fällen konstant und betrug $1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Variiert wurde die $[\text{H}^+]$ -Konzentration in einem Bereich von 0,1 M bis 1 M, wobei die Konzentration des Nucleophils ($c = 0,5$ M) konstant gehalten wurde. In einem weiteren Run wurde die $[\text{H}^+]$ -Konzentration ($c = 0,5$ M) konstant gehalten, während die Konzentration des jeweiligen Nucleophils zwischen 0,1 M und 1 M variiert wurde. Die Konzentration des Nucleophils wurde mit 1 N HX-Lösungen und entsprechenden Mengen 1 N NaX-Lösungen eingestellt, während die $[\text{H}^+]$ -Konzentration mit 1 N HX-, 1 N NaX- und 1 N H_2SO_4 -Lösungen variiert wurde ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$). Die Ionenstärke betrug 1 und wurde mit 1 N Na_2SO_4 -Lösung eingestellt. Die Temperatur betrug bei den Substitutionsreaktionen mit HCl und HBr 35°C und bei der Reaktion mit HNO_3 30°C .

Die Aktivierungsparameter wurden exemplarisch für die Substitutionsreaktion des Methylkomplexes mit HCl bestimmt. Die Messungen erfolgten bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 15°C und 60°C . Die Komplexkonzentration betrug in allen Fällen $1,10 \cdot 10^{-2}$ M, gemessen wurde in 1 N HCl. In allen Fällen wurden 1 cm-Küvetten verwendet.

b) *Kinetik der Reaktion des Komplexes $[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$ mit den Nucleophilen $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_2NHCH_3 , $\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und NaN_3*

(siehe Kapitel 2.7.2)

Die Kinetik der Reaktionen ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung gemessen worden. Die Konzentration als Funktion der Zeit wurde spektralphotometrisch bei 520 nm verfolgt. Die Komplexkonzentration blieb in allen Fällen

konstant und betrug $2,0 \cdot 10^{-3}$ M. Die Konzentration der Nucleophile $N_2H_4 \cdot H_2O$, NH_2NHCH_3 und $NH_2N(CH_3)_2$ wurde in einem Bereich von 0,1 M bis 2,0 M variiert. Mit NaN_3 wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,01 M bis 0,1 M gemessen. Die Ionenstärke betrug 0,1 M und wurde mit $TBAPF_6$ eingestellt. Die Messungen erfolgten in 1 cm-Küvetten mit CH_3OH als Lösungsmittel. Die Meßtemperatur lag bei 25°C.

c) Kinetik der säurekatalysierten Hydrolyse des Komplexes [(tacn)Re(NO)(CO)(NCO)]BF₄ mit wäßriger HCl

Die Kinetik ist unter Reaktionsbedingungen pseudo-erster Ordnung untersucht worden. Die Komplexkonzentration betrug in allen Fällen $4,9 \cdot 10^{-3}$ M. Die $[H^+]$ -Konzentration wurde zwischen 0,05 M und 1,0 M variiert. In einem Konzentrationsbereich von $c[H^+] = 0,40$ M bis 0,05 M erfolgten die Messungen konventionell in 1 cm-Küvetten. Bei höheren $[H^+]$ -Konzentrationen (0,5 M bis 1,0 M) mußte die Stopped-Flow-Technik angewandt werden. Für diese Messungen wurde die Stopped-Flow-Apparatur mit Transient Recorder Datalab DL 905 und ein Oszillograph Tektronix 5103 N verwendet. Für die Übernahme und Auswertung der Daten wurde ein Stopped-Flow-Programm von D. Ventur [212] verwendet. Die Ionenstärke betrug 1 M und wurde mit NaCl eingestellt; die Meßtemperatur lag bei 25°C.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde bei vier verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Komplexkonzentration lag bei $4,9 \cdot 10^{-3}$ M und die HCl-Konzentration bei $c[H^+] = 0,05$ N.

Bei 10°C und 25°C wurde konventionell, bei 40°C und 56°C mit der Stopped-Flow-Technik gemessen.

7.12 Bestimmung der Aktivierungsparameter

Nach der Eyring-Theorie wurden die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt [219] .

$$k = (K_B \cdot T/h) \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$$

k = Geschwindigkeitskonstante

K_B = Boltzmann-Konstante

h = Planck-Konstante

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Durch Einsetzen der Konstanten und Umformung erhält man:

$$\log(k/T) = 10,32 + (\Delta S^\ddagger/4,75) - (\Delta H^\ddagger/4,75 \cdot T)$$

Durch graphische Auftragung von $\log(k/T)$ gegen $1/T$ erhält man aus der Steigung der Geraden $\Delta H^\ddagger$ und aus dem Ordinatenabschnitt $\Delta S^\ddagger$. Die Auswertung erfolgte mit einem linearen Regressionsprogramm. Die freie Aktivierungsenergie wird durch Einsetzen der $\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta S^\ddagger$ -Werte bei 298 K in folgende Gleichung ermittelt:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

7.13 IR-Spektroskopie

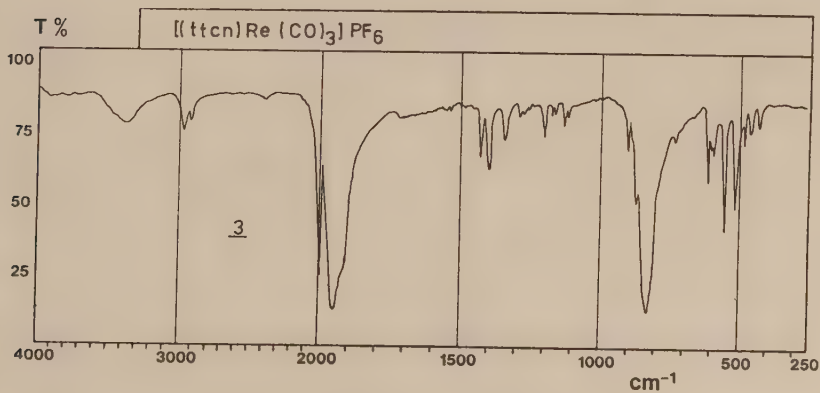
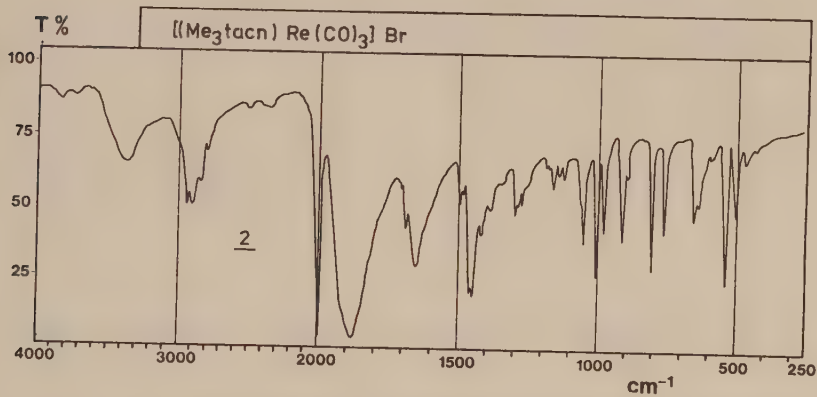
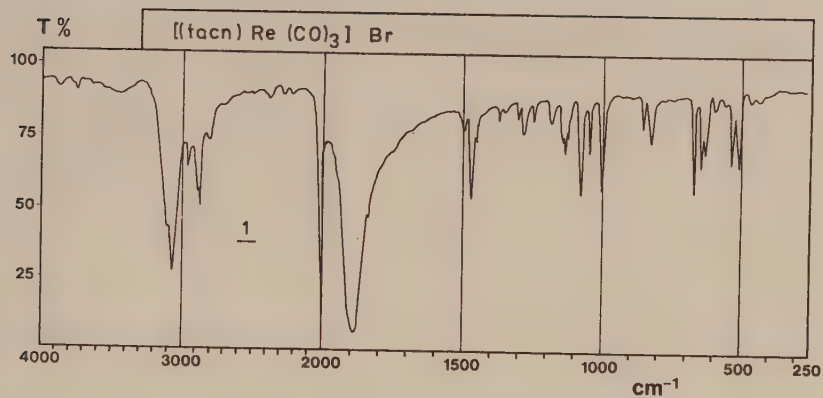
Die IR-Spektren wurden auf einem Spektrographen des Typs Beckman Acculab 10(B) im Bereich zwischen 4000 und 350 cm^{-1} vermessen. Zu diesem Zweck wurden von den Substanzen KBr-Preßlinge hergestellt und gegen einen Preßling aus reinem KBr vermessen. Nachfolgend sind zusammenhängend die Abbildungen der IR-Spektren der hergestellten Komplexe aufgeführt. Im experimentellen und theoretischen Teil dieser Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

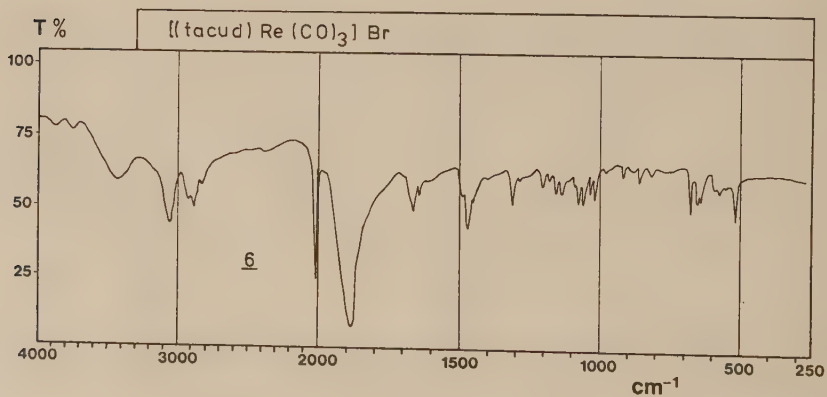
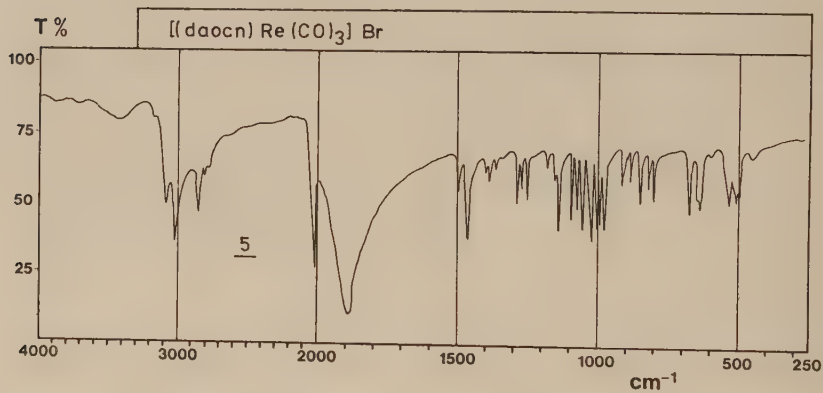
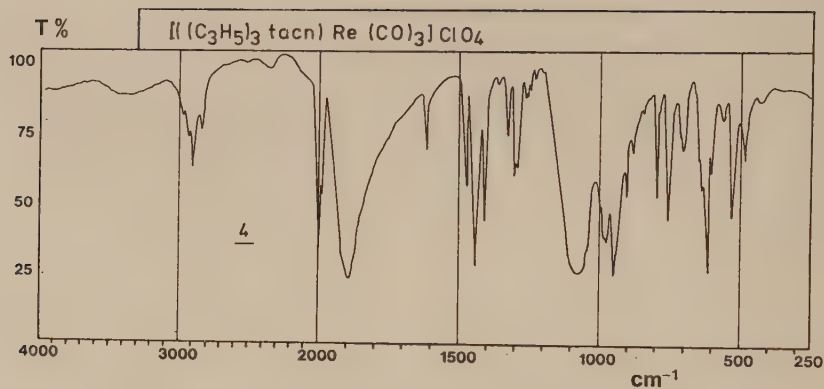
s = stark

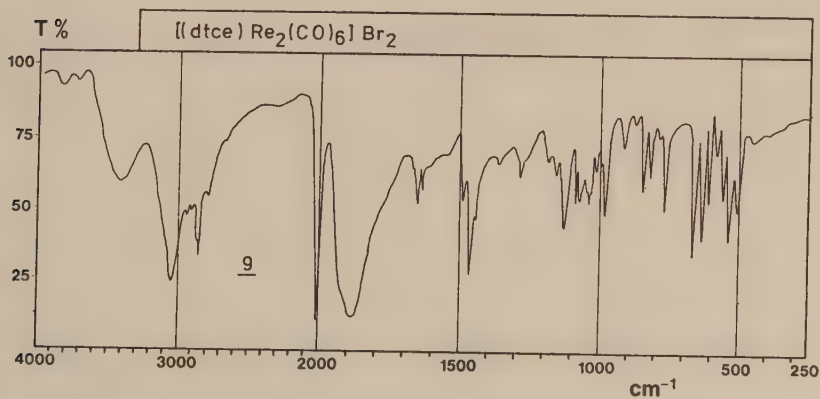
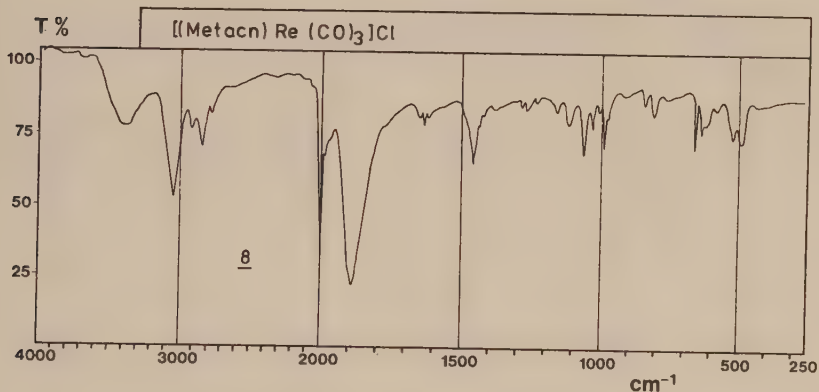
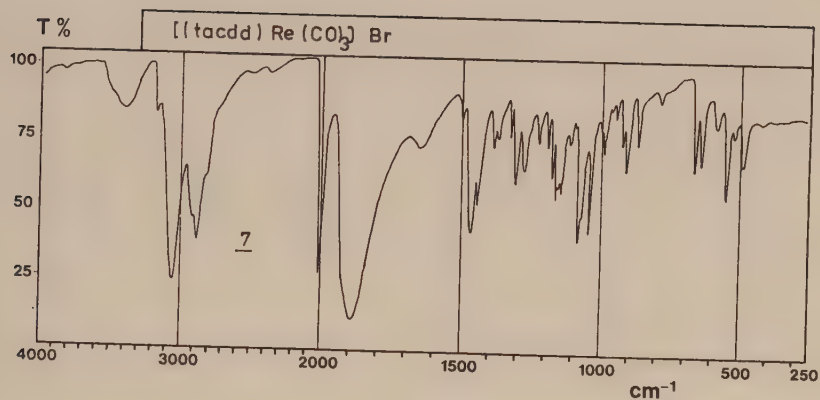
m = mittel

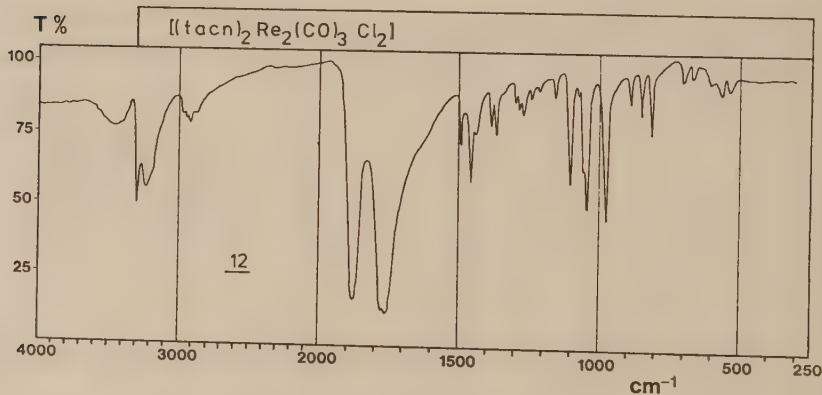
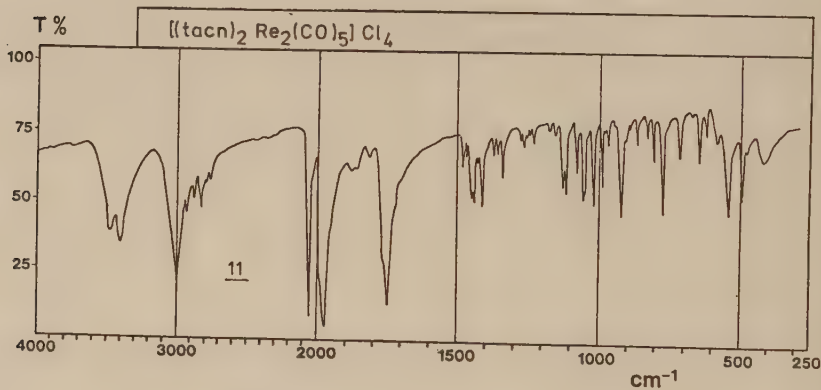
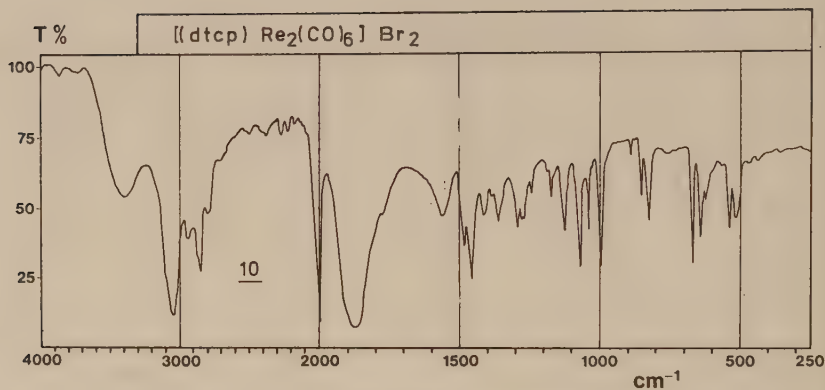
b = breit

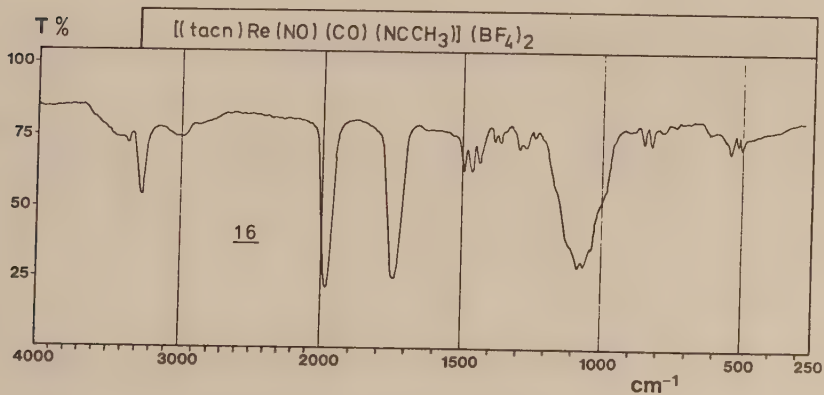
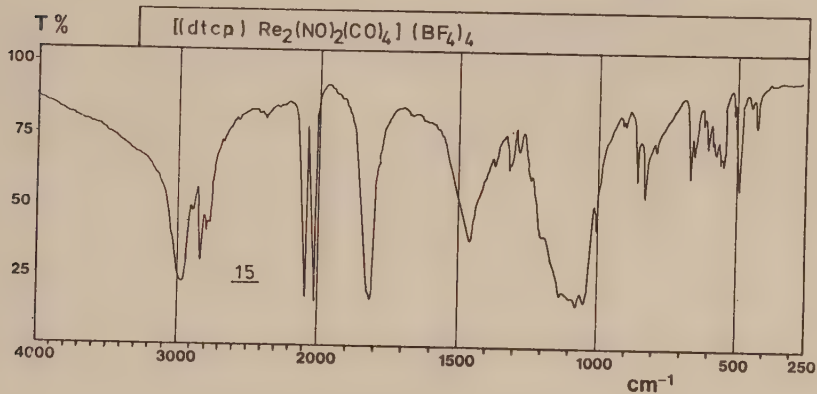
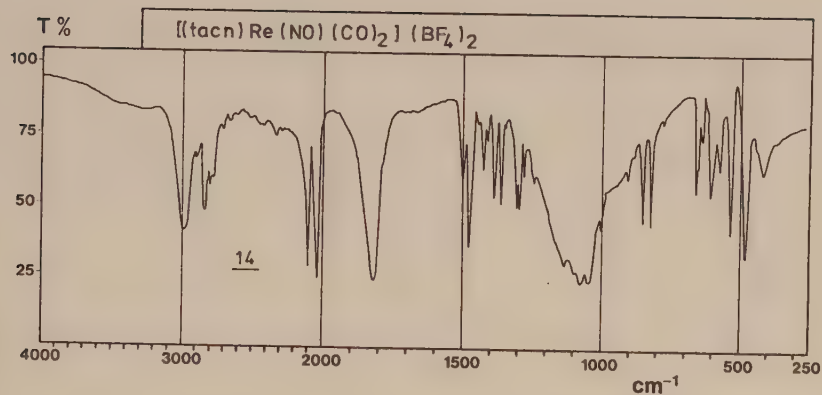
w = schwach

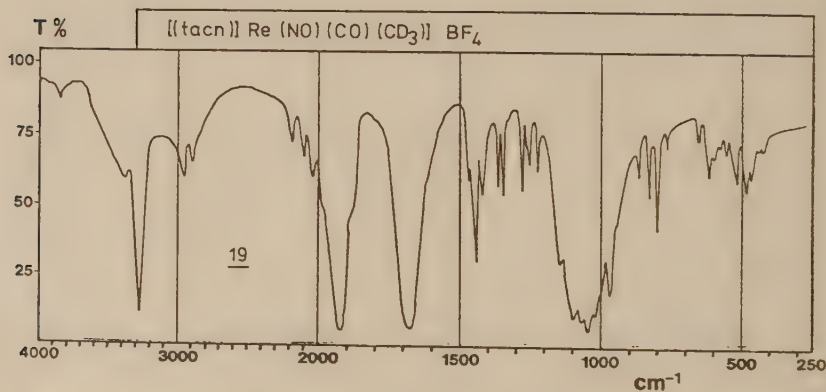
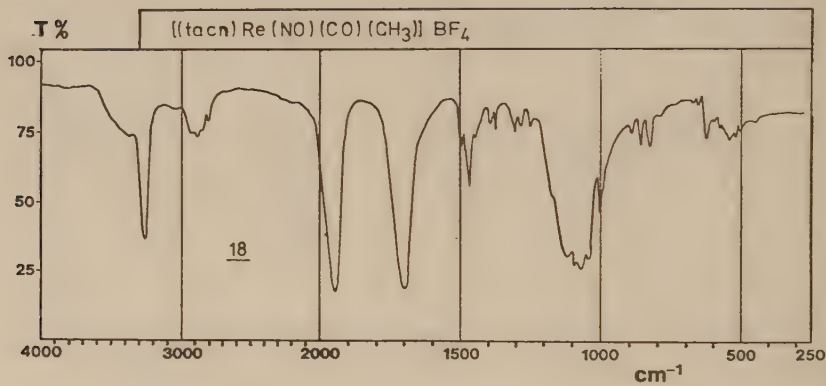
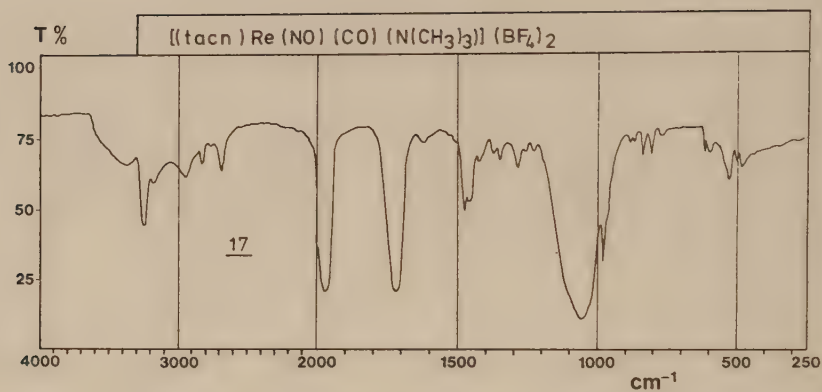


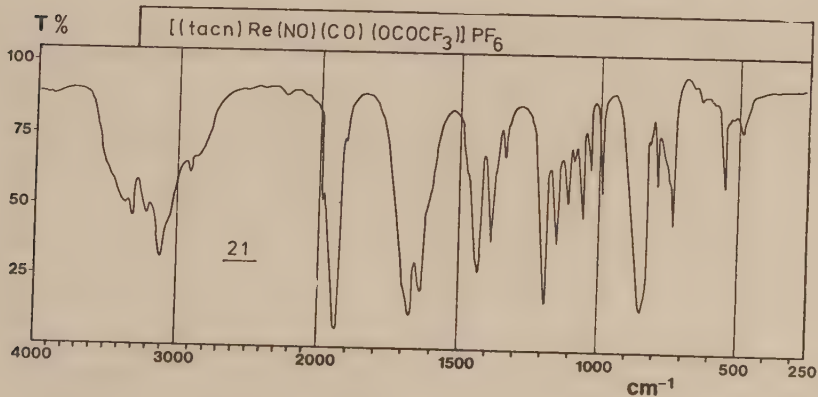
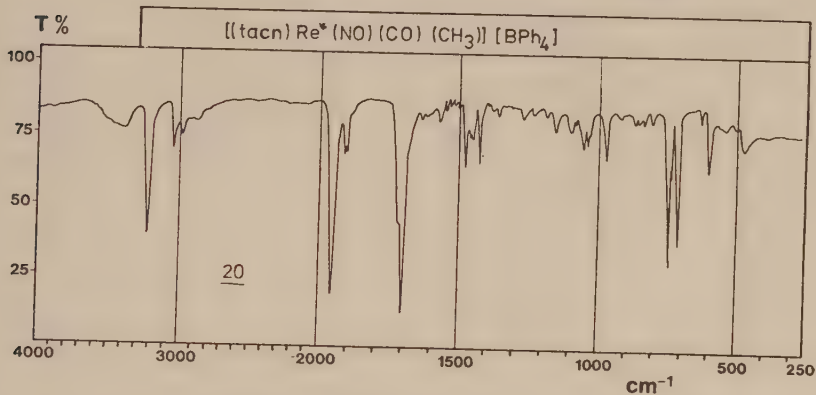
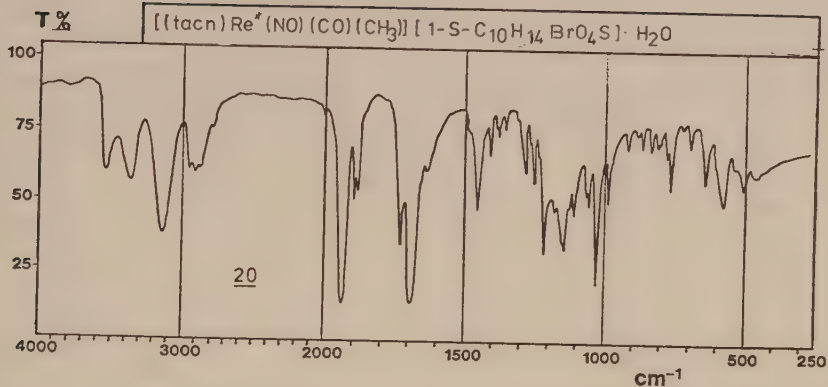


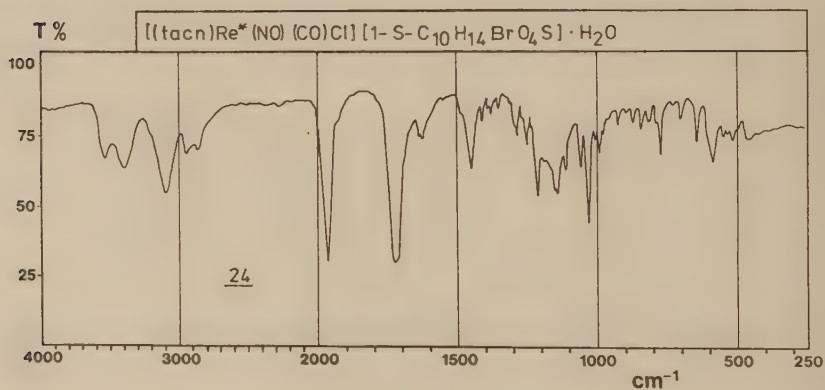
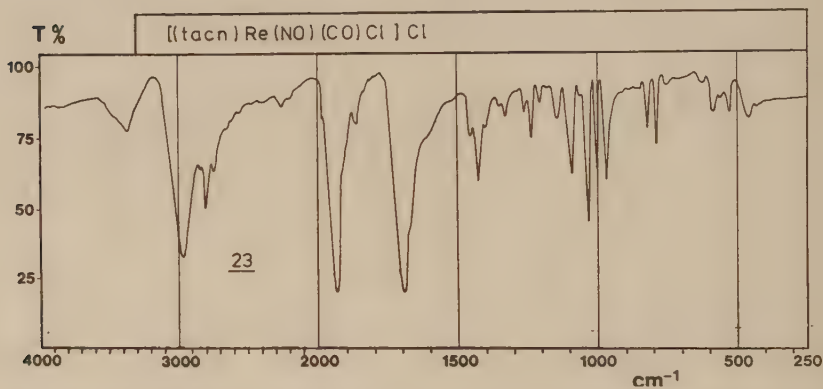
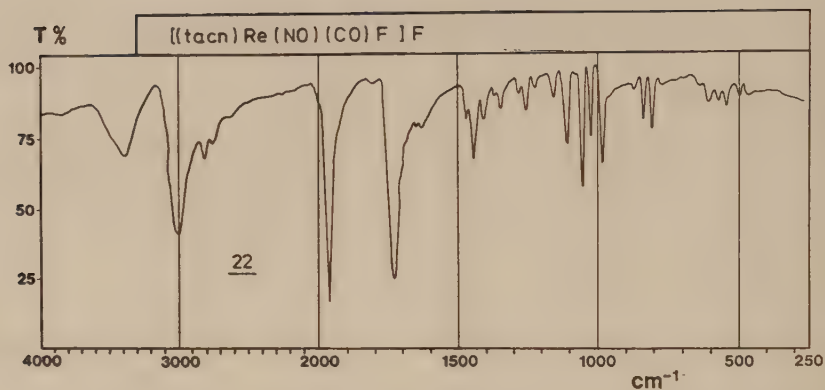


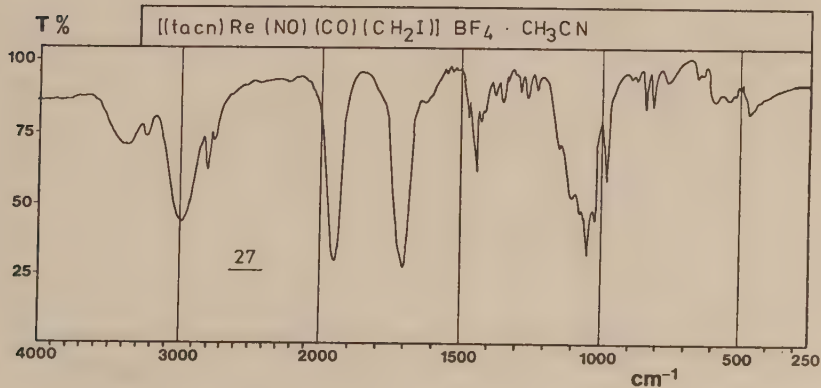
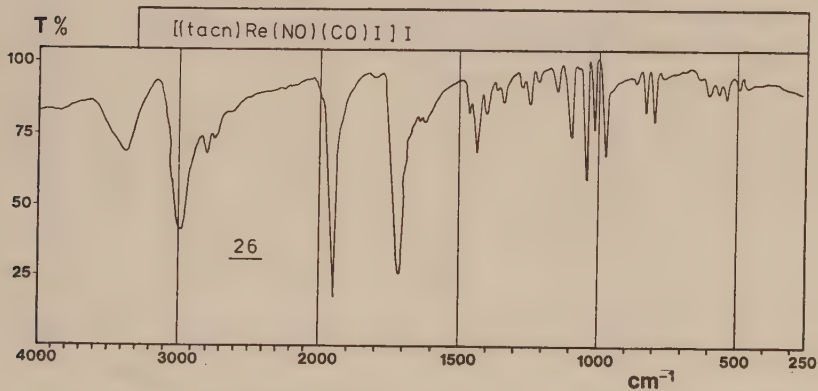
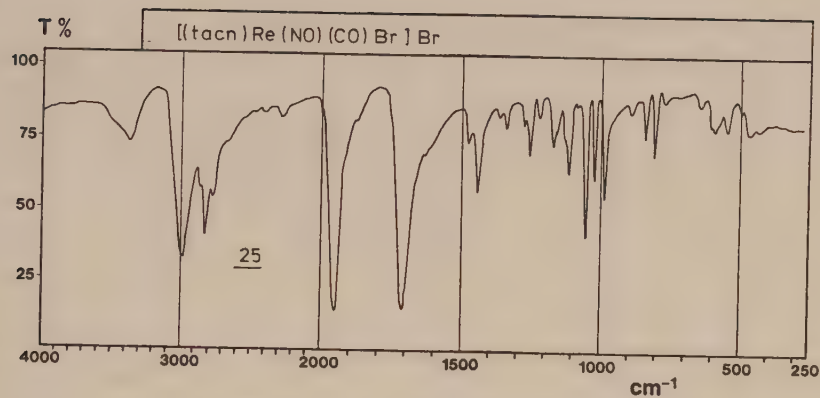


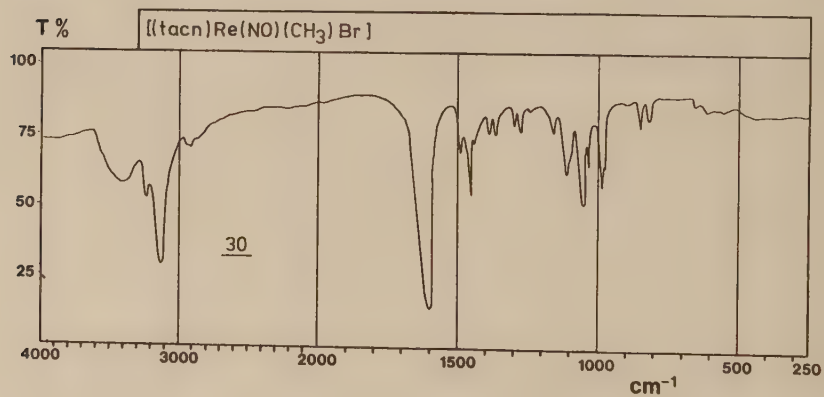
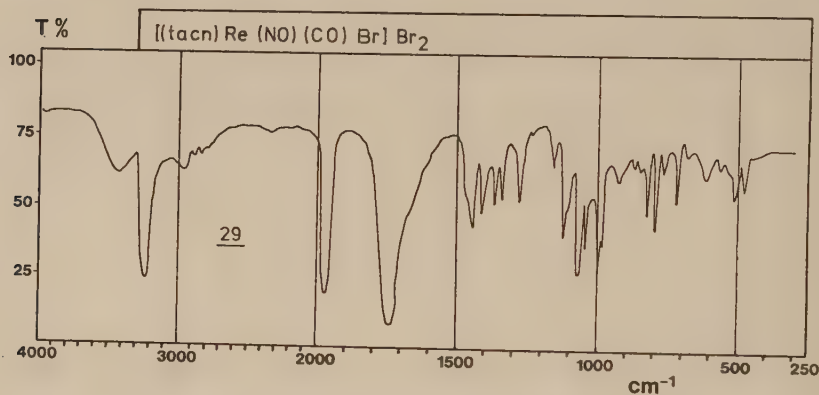
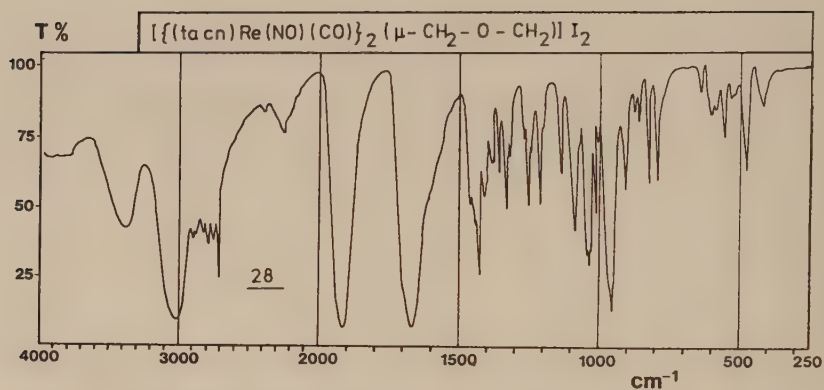


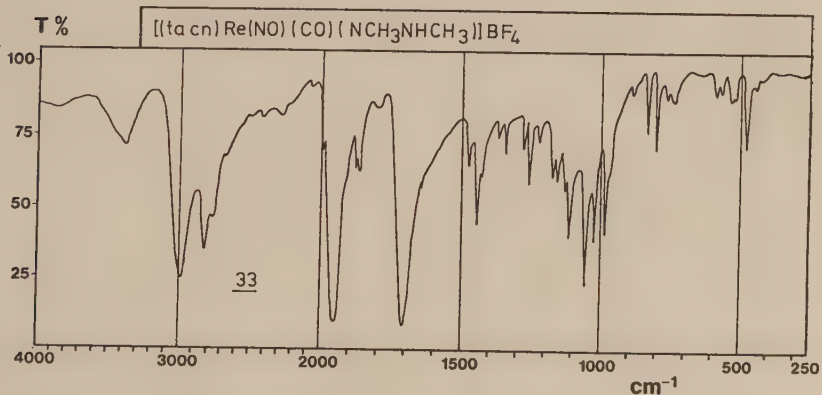
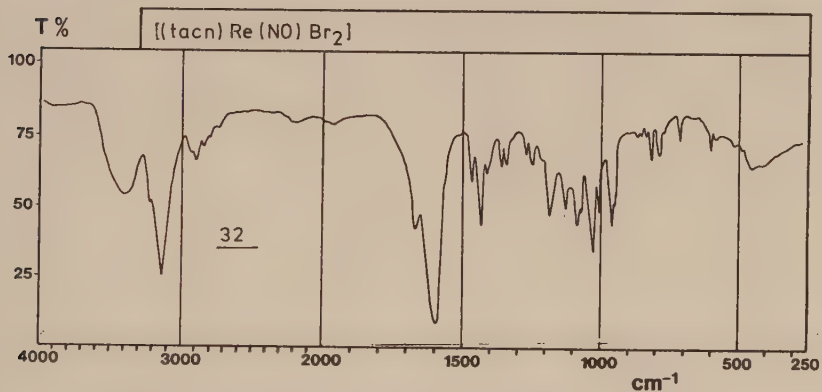
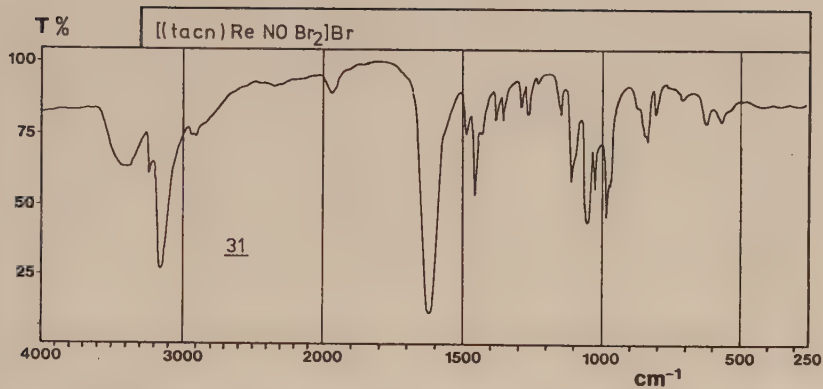


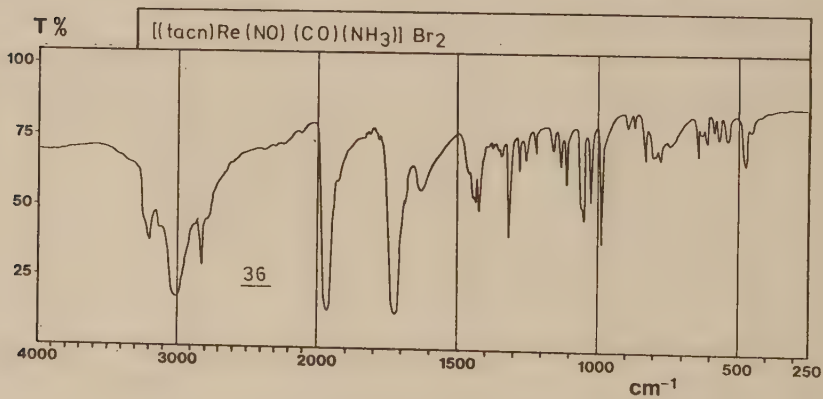
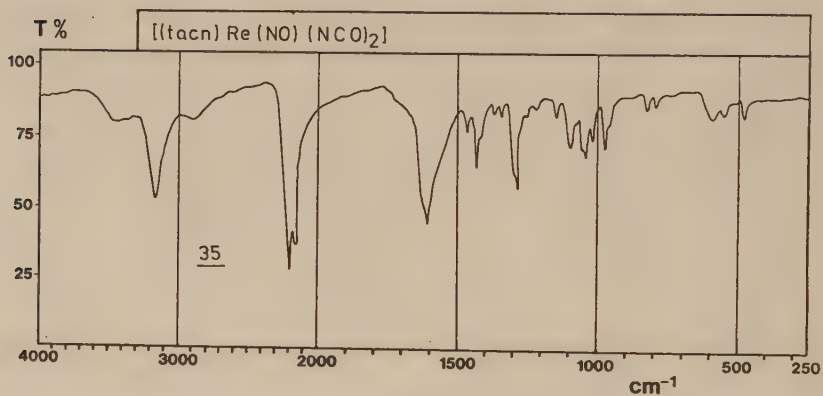
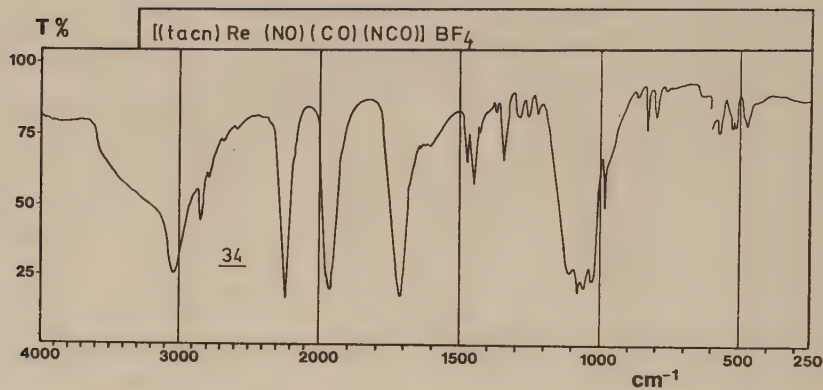


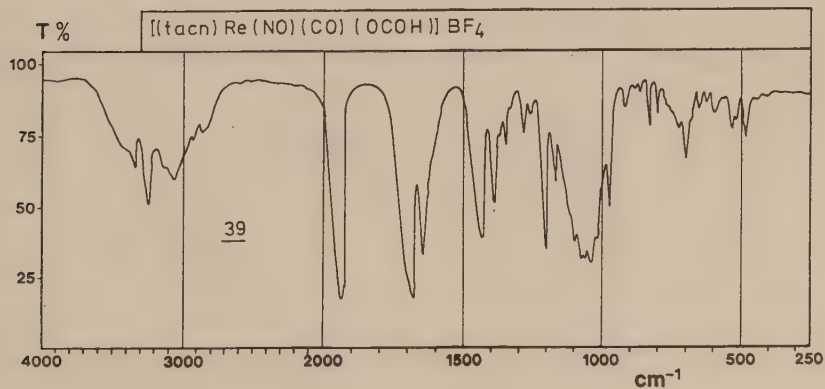
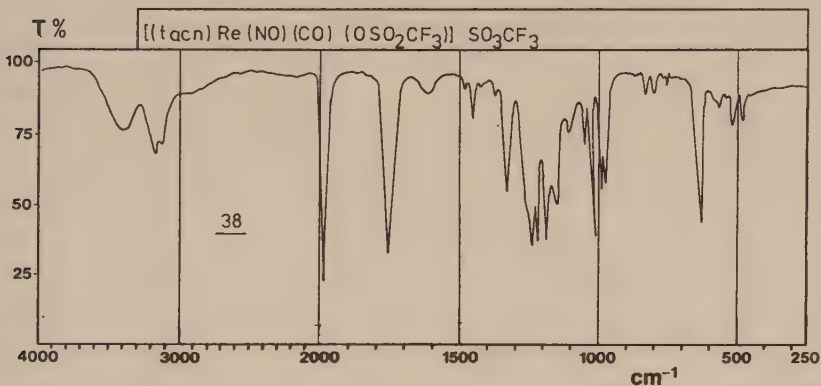
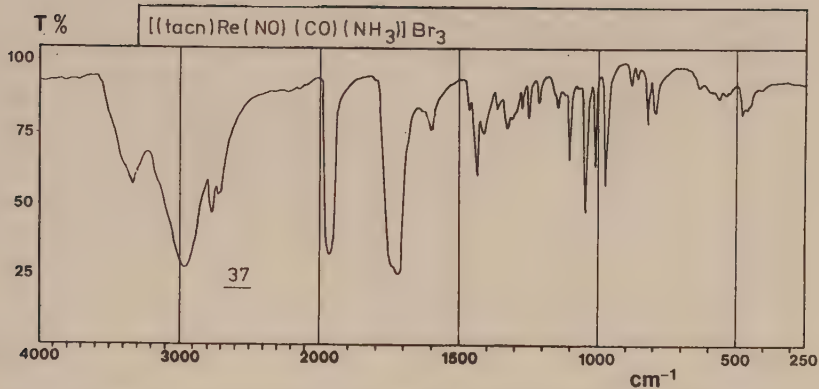


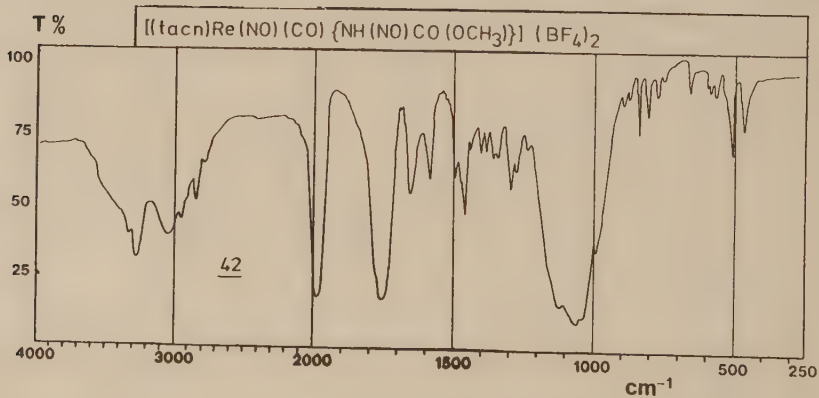
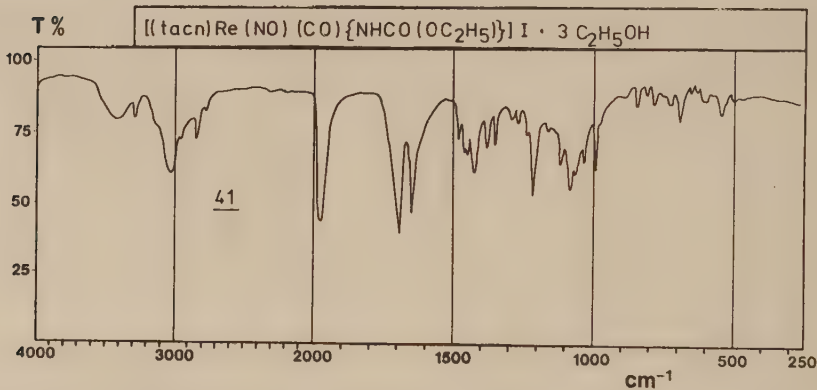
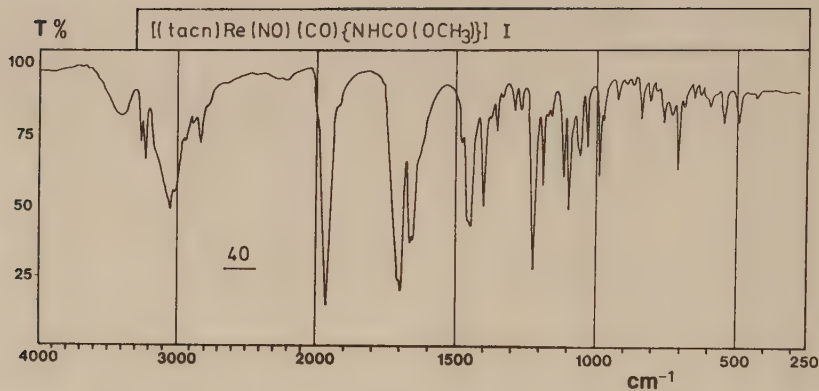


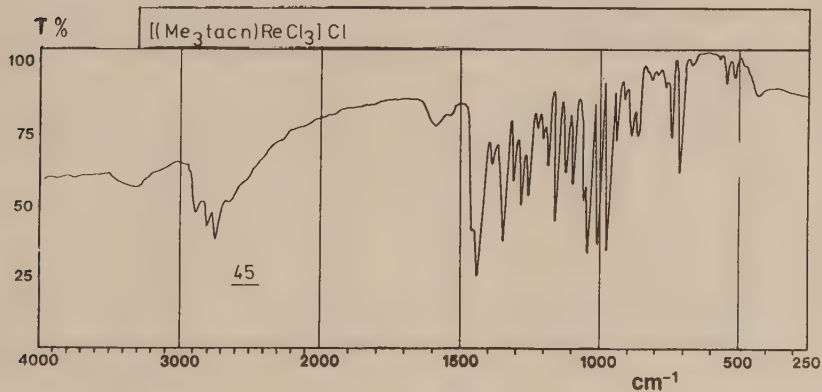
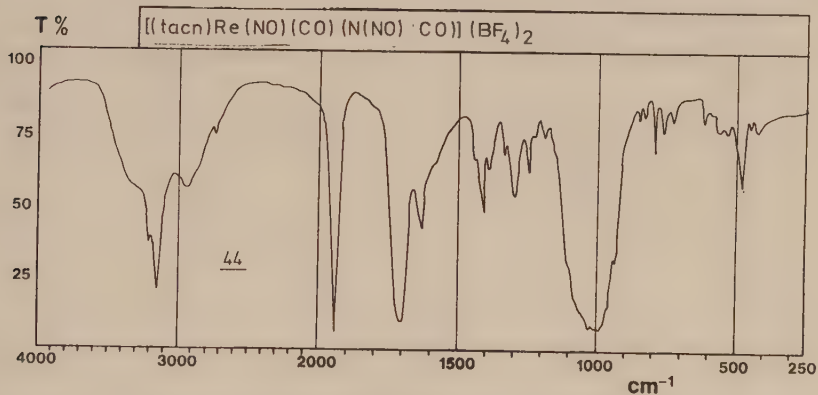
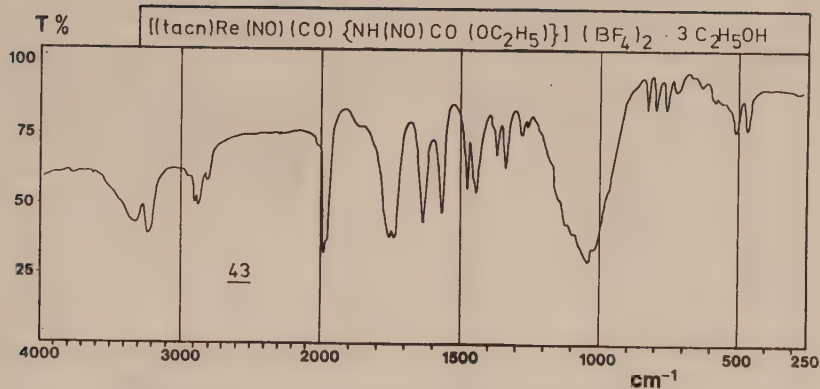


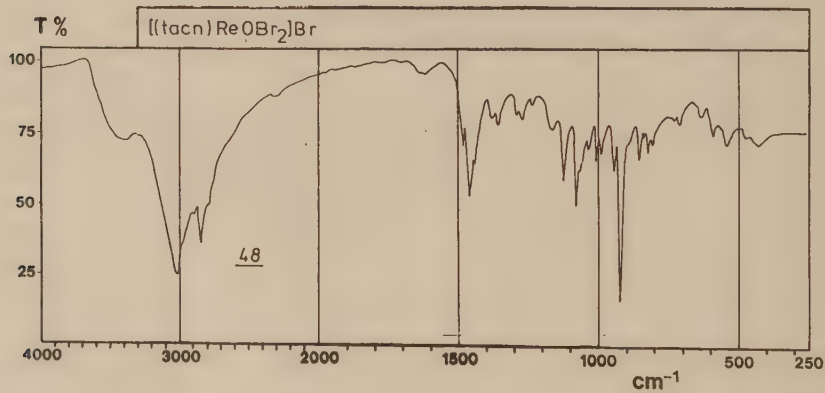
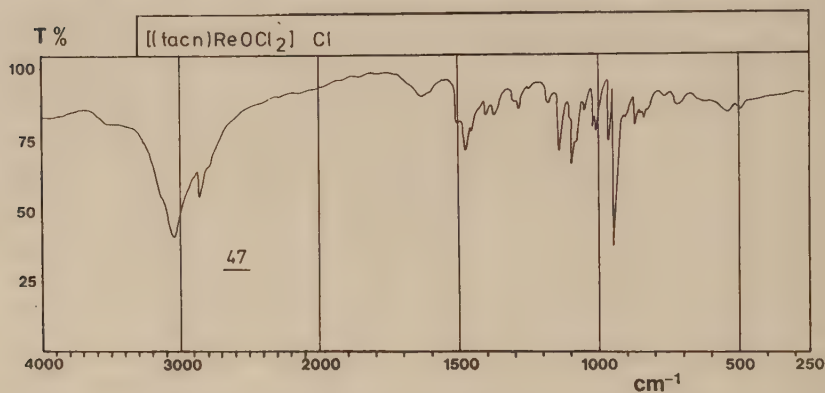
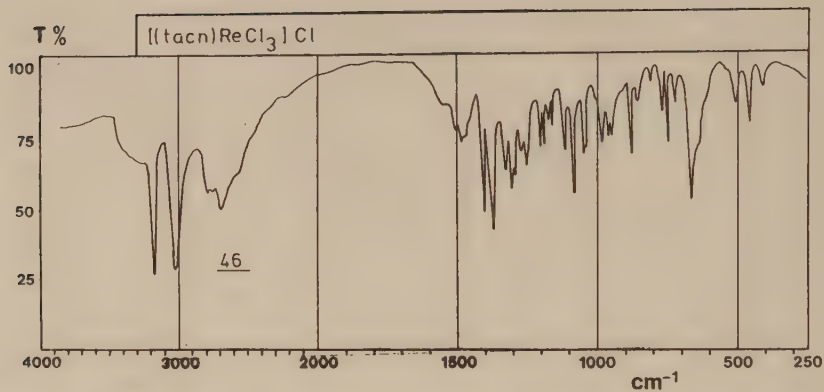


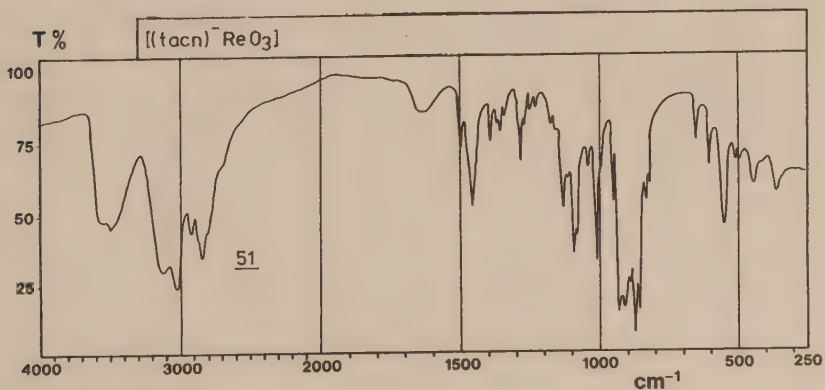
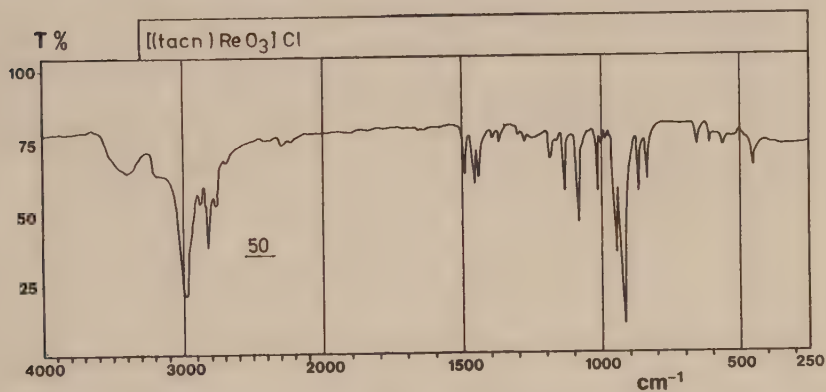
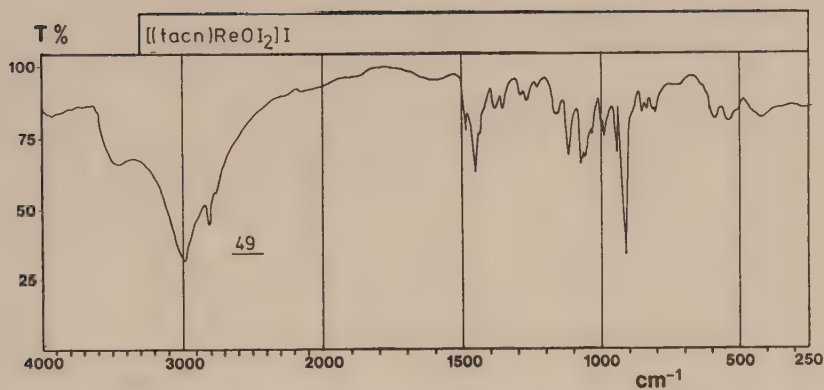


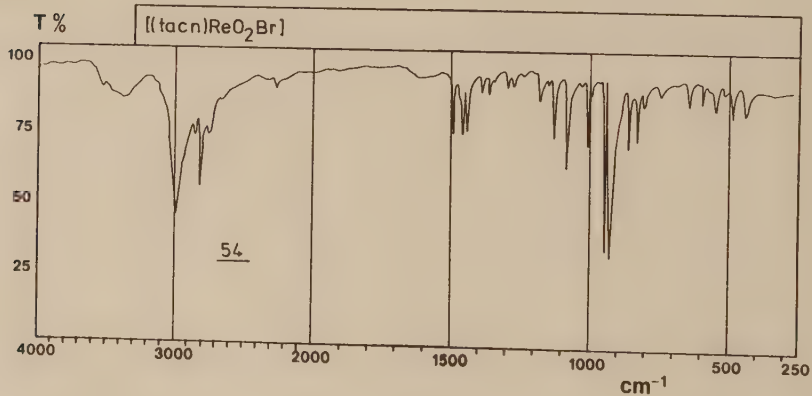
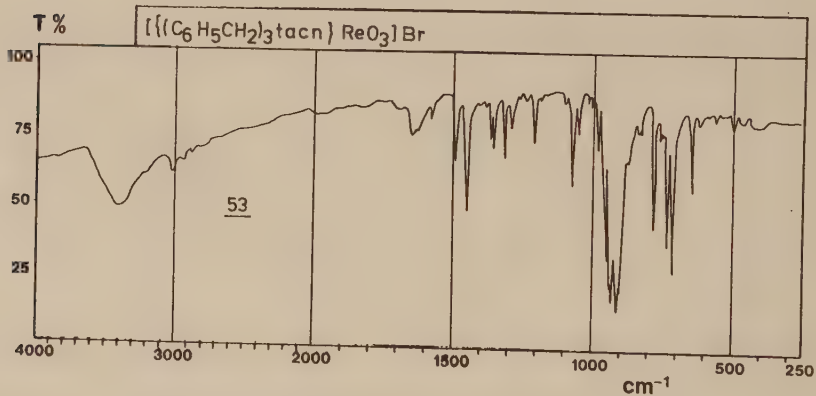
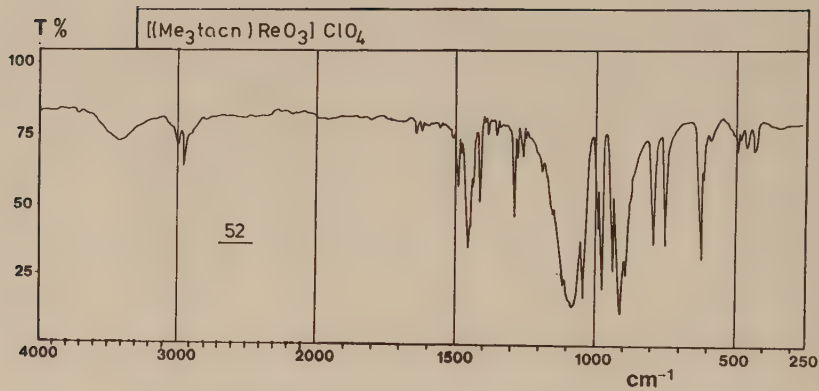


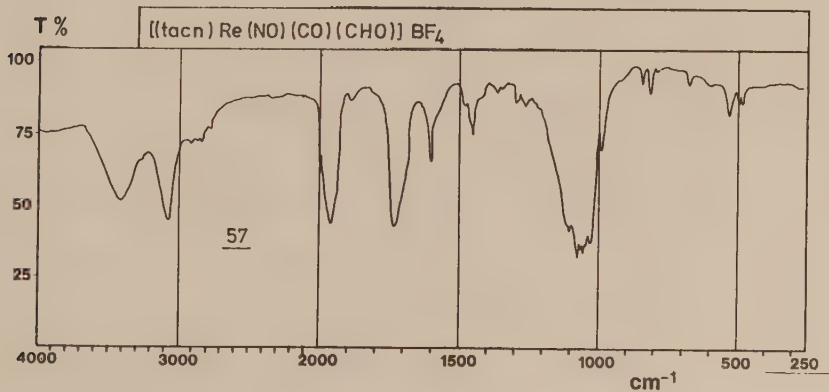
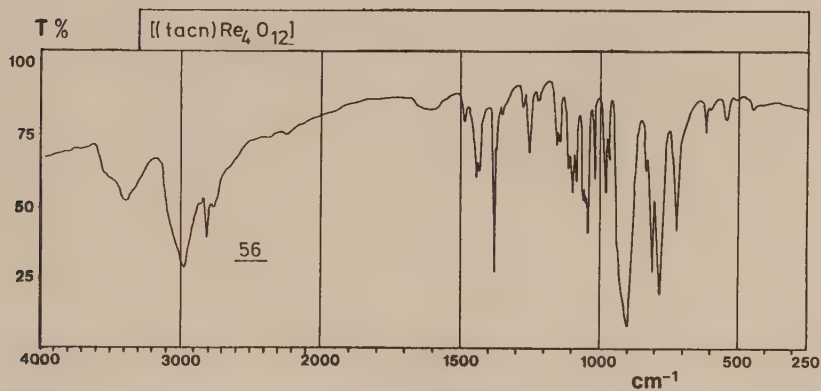
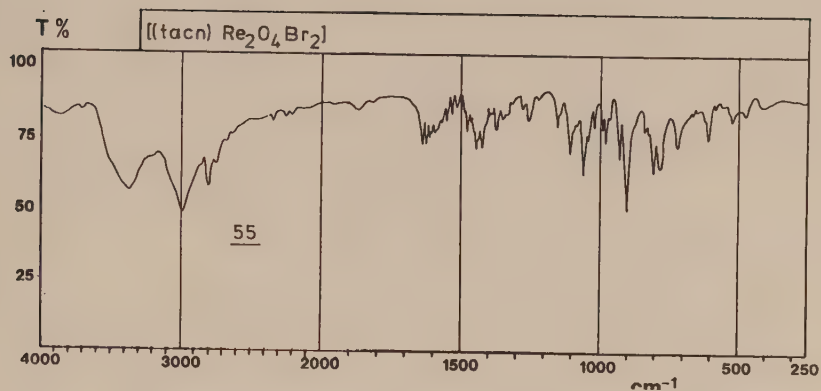












8 Literaturverzeichnis

- [1] P. CHAUDHURI, K. WIEGHARDT,
Progr. Inorg. Chem. 35, 329 (1987)
- [2] P. CHAUDHURI, K. WIEGHARDT, Y.-H. TSAI, C. KRÜGER,
Inorg. Chem. 23, 427 (1984)
- [3] J. A. MCLEVERTY, I. WOŁOCHOWICZ,
J. Organomet. Chem. 169, 289 (1979)
- [4] S. TROFIMENKO, *Acc. Chem. Res.* 4, 17 (1971)
S. TROFIMENKO, *Chem. Rev.* 72, 497 (1972)
- [5] R. D. PEACOCK, *Comprehensive Inorganic Chemistry*,
Vol. III, Rhenium, 905 (1974)
- [6] W. A. HERRMANN, E. HERDTWECK, M. FLÖEL, J. KULPE,
U. KÜSTHARDT, J. OKUDA, *Polyhedron* 6, 1165 (1987)
- [7] J. E. FERGUSON, *Coord. Chem. Rev.* 1, 459 (1966)
- [8] G. ROUSCHIAS, G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.* (1966), 465
- [9] R. H. REIMANN, E. SINGLETON,
J. Organomet. Chem. 59, C24 (1973)
- [10] D. A. EDWARDS, J. MARSHALSEA,
J. Organomet. Chem. 131, 73 (1977)
- [11] W. KLÄUI, J. OKUDA,
J. Organomet. Chem. 80, C26 (1985)
- [12] D. A. EDWARDS, J. MARSHALSEA,
Polyhedron 3, 353 (1984)
- [13] a) T. J. ATKINS, J. E. RICHMAN, W. F. OETTLER,
Org. Synth. 58, 86 (1978)
b) K. WIEGHARDT, W. SCHMIDT, B. NUBER,
J. Chem. Ber. 112, 2220 (1979)
- [14] a) D. H. BUSCH, *Inorg. Chem.* 11, 1979 (1972)
b) P. CHAUDHURI, B. NUBER, K. WIEGHARDT, J. WEISS,
Inorg. Chem. 21, 3086 (1982)
c) E. K. BAREFIELD, F. WAGNER,
Inorg. Chem. 10, 2435 (1973)

- [15] a) S. F. MASON, R. D. PEACOCK,
Inorg. Chim. Acta 19, 75 (1976)
b) F. P. DWYER, F. L. GARVAN, A. J. SHULMAN,
J. Am. Chem. Soc. 81, 210 (1959)
c) H.-J. KÜPPERS, A. NEVES, C. POMP, D. VENTUR,
K. WIEGHARDT, *Inorg. Chem.* 25, 2400 (1986)
- [16] a) R. NELSON, M. MAIENTHAL, L. A. LANE,
A. A. BENDERLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 3467 (1957)
b) M. SCHMITZ, Dissertation, Bochum 1985
- [17] C. FLAßBECK, Diplomarbeit, Bochum 1987
- [18] a) I. TOLKSDORF, Dissertation, Bochum 1984
b) R. D. HANCOCK, G. J. MCDOUGALL,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 6551 (1980)
c) A. HAMMERSHOI, Australian National University,
Doctoral Thesis, 1981
d) L. R. GAHAN, G. A. LAWRENCE, A. M. SARGESON,
J. Amer. Chem. Soc. 104, 1119 (1982)
- [19] a) D. SELLMANN, L. ZAPF, *Angew. Chem.* 96, 799 (1984)
b) D. SELLMANN, L. ZAPF,
J. Organomet. Chem. 289, 57 (1985)
- [20] J. C. HILLMAN, D. K. HUGGINS, H. D. KAESZ,
Inorg. Chem. 4, 933 (1962)
- [21] D. KAESZ, R. BAU, D. HENDRICKSON, J. M. SMITH,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 2844 (1967)
- [22] M. M. SINGH, R. J. ANGELICI,
Inorg. Chem. 23, 2699 (1984)
- [23] K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of Inorganic and Co-
ordination Compounds", J. Wiley & Sons, London 1963
- [24] L. E. ORGEL, *Inorg. Chem.* 1, 25 (1962)
- [25] C. ELSCHENBROICH, A. SALZER, "Organometallchemie",
B. G. Teubner, Stuttgart, 1986
- [26] J. WEISS, Heidelberg
- [27] P. J. FITZPATRICK, Y. L. PAGE, I. S. BUTLER,
Acta Cryst. B 37, 1052 (1981)
- [28] R. B. KING, M. B. BISNETTE,
J. Organomet. Chem. 8, 287 (1967)

- [29] S. DRÜKE, Bochum
- [30] P. HOFFMANN, A. STEINHOFF, R. MATTES,
Z. Naturforsch. 42b, 867 (1987)
- [31] G. Becker (Hrsg.), "Einführung in die Photochemie",
S. 287, Thieme-Verlag, 1983
- [32] A. S. FOUST, J. K. HOYANO, W. A. G. GRAHAM,
J. Organomet. Chem. C65, 32 (1971)
- [33] J. K. HOYANO, W. A. G. GRAHAM,
J. C. S. Chem. Comm. (1982), 27
- [34] H. v. d. HEIJDEN, A. G. ORPEN, P. PASMAN,
J. C. S. Chem. Comm. (1985), 1576
- [35] Dieser Versuch wurde von U. KÜSTHARDT, TH Mün-
chen, Anorg. Chemie, durchgeführt
- [36] S. BRUCKNER, F. A. COTTON, L. R. FALVELLO,
A. H. REID jr., C. D. SCHMULBACH,
Inorg. Chem. 25, 1021 (1986)
- [37] M. FRENI, P. ROMITI, V. VALENTI, P. FANTUCCI,
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1195 (1972)
- [38] J. CHATT, J. R. DILWORTH, G. J. LEIGH,
J. C. S. Dalton Trans. (1973), 612
- [39] G. LA MONICA, M. FRENI, S. CENINI,
J. Organomet. Chem. 71, 57 (1974)
- [40] J. A. CLEVERTY, *Chem. Rev.* 79, 53 (1979)
- [41] J. E. HUHEEY, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., Harper
Int. Ed., 1978, S. 532
- [42] Die Schreibweise $[M-NO]^n$ berücksichtigt die starke
Metall-Nitrosyl-Wechselwirkung. Dabei gibt der Wert n
die Zahl der d-Elektronen der betreffenden Oxidations-
stufe des Metalls an, wenn der Nitrosylligand als
 $[NO]^+$ gezählt wird:
J. H. ENEMARK, R. D. FELTHAM,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5003 (1974)
- [43] E. O. FISCHER, H. STRAMETZ,
Z. Naturforsch. B 23, 278 (1986)
- [44] P. M. TREICHEL, *J. Organomet. Chem.* 237, 61 (1982)
- [45] P. M. TREICHEL, *J. Organomet. Chem.* 211, 177 (1981)

- [46] F. ZINGALES, A. TROVATS, F. CARIATI, P. UGUAGLIATI,
Inorg. Chem. 10, 507 (1971)
- [47] R. W. ADAMS, J. CHATT, N. E. HOPPER, G. J. LEIGH,
J. C. S. Dalton Trans. (1974), 1075
- [48] K. G. CAULTON, *Coord. Chem. Rev.* 14, 317 (1975)
- [49] K. WIEGHARDT, G. BACKES-DAHMAN, J. WEISS,
W. SWIRIDOFF, *Inorg. Chem.* 22, 1221 (1983)
- [50] G. BACKES-DAHMAN, Dissertation, Bochum 1984
- [51] T. S. PIPER, F. A. COTTON, G. WILKINSON,
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955)
- [52] W. A. HERRMANN, R. SERRANO, A. SCHÄFER, W. KÜST-
HARDT, M. L. ZIEGLER, E. GUGGOLZ,
J. Organomet. Chem. 272, 55 (1984)
- [53] W. A. HERRMANN, R. SERRANO, H. BOCK,
Angew. Chem. 96, 364 (1984)
- [54] M. HERBERHOLD, B. SCHMIDKONZ, U. THEWALT, A. RA-
ZAVI, H. SCHÖLLHORN, W. A. HERRMANN, C. HECHT,
J. Organomet. Chem. 299, 213 (1986)
- [55] M. HERBERHOLD, B. SCHMIDKONZ,
J. Organomet. Chem. 308, 35 (1986)
- [56] S. BUTLER, N. J. COVILLE, D. COZAK,
J. Organomet. Chem. 133, 59 (1977)
- [57] M. HERBERHOLD, B. SCHMIDKONZ, U. THEWALT, A. RA-
ZAVI, H. SCHÖLLHORN, W. A. HERRMANN, C. HECHT,
J. Organomet. Chem. 299, 213 (1986)
- [58] Y. SHVO, E. HAZUM, *J. C. S. Chem. Comm.* (1975), 829
- [59] J. BLUMER, K. W. BARNETT, T. L. BROWN,
J. Organomet. Chem. 173, 71 (1979)
- [60] W. TAM, G.-Y. LIN, W.-K. WONG, W. A. KIEL,
V. K. WONG, J. A. GLADYSZ,
J. Amer. Chem. Soc. 104, 141 (1982)
- [61] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, "Spektroskopische Me-
thoden in der organischen Chemie", Thieme Verlag
1979
- [62] K. WIEGHARDT, M. KÖPPEN, W. SWIRIDOFF, J. WEISS,
J. C. S. Dalton Trans. (1983), 1869

- [63] H. GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Thieme Verlag 1983
- [64] R. H. CRABTREE, G. G. HLATKY, C. P. PARNELL,
B. E. SEGMÜLLER, R. J. URIARTE,
Inorg. Chem. 23, 354 (1984)
- [65] R. J. BERNHARDT, M. A. WILMOTH, J. J. WEERS,
D. M. LABRUSH, D. P. EYMAN, J. C. HUFFMANN,
Organomet. 5, 883 (1986)
- [66] Y.-L. SHI, Y.-C. GAO, Q.-Z. SHI, D. L. KERSHNER,
F. BASOLO, *Organomet.* 6, 1528 (1987)
- [67] C. MASTERS, *Adv. Organomet. Chem.* 17, 61 (1979)
- [68] P. M. TREICHEL, R. L. SHUBKIN,
Inorg. Chem. 6, 1328 (1967)
- [69] R. P. STEWART, N. OKAMOTO, W. A. G. GRAHAM,
J. Organomet. Chem. 42, C32 (1972)
- [70] J. R. SWEET, W. A. G. GRAHAM,
J. Amer. Chem. Soc. 104, 2811 (1982)
- [71] C. P. CASEY, M. A. ANDREWS, D. R. McALISTER,
J. E. RINZ,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 1927 (1980)
- [72] C. P. CASEY, M. A. ANDREWS, D. R. McALISTER,
J. Amer. Chem. Soc. 101, 3371 (1979)
- [73] C. SONTAG, O. ORAMA, H. BERKE,
Chem. Ber. 120, 559 (1987)
- [74] R. DEMUTH, F. KOBER, "Grundlagen der Spektroskopie", Diesterweg, Salle, Verlag Sauerlaender, 1977
- [75] R. F. FENSKE, M. C. MILLETTI, M. ARNDT,
Organomet. 5, 2316 (1986)
- [76] H. BRUNNER, *Adv. Organomet. Chem.* 18, 151 (1980)
- [77] H. BRUNNER, *Chem. i. u. Zt.* 11, 157 (1977)
- [78] G. B. KAUFFMANN, *Coord. Chem. Rev.* 12, 105 (1974)
- [79] G. SNATZKE, *Chem. i. u. Zt.* 16, 160 (1982)
- [80] H. BRUNNER, W. A. HERRMANN,
J. Organomet. Chem. 57, 183 (1973)
- [81] H. BRUNNER, M. LAPPUS,
Z. Naturforsch. B 29, 262 (1974)

- [62] S. FUJINAMI, T. HOSOKAWA, M. SHIBATA,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 113 (1983)
- [63] H. BRUNNER, *Angew. Chem.* 81, 395 (1969)
- [64] J. H. MERRIFIELD, C. E. STROUSE, J. A. GLADYSZ,
Organomet. 1, 1204 (1982)
- [65] Fieser & Fieser, *Synthesis*, Vol. II, Wiley Interscience,
London, 1969
- [66] Y. SAITO, "Inorganic Molecular Dissymmetry", Chap. 2,
Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [67] R. S. CAHN, C. K. INGOLD, V. PRELOG,
Angew. Chem. 78, 413 (1966)
- [68] V. PRELOG, G. HELMCHEN, *Angew. Chem.* 94, 614 (1982)
- [69] K. STANLEY, M. C. BAIRD,
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6598 (1975)
- [90] J. H. MERRIFIELD, J. M. FERNANDÉZ, W. E. BUHRO,
J. A. GLADYSZ, *Inorg. Chem.* 23, 4022 (1984)
- [91] C. CHYLEWSKI, *Angew. Chem.* 83, 214 (1971)
- [92] R. G. WILKINS, "The Study of Kinetics and Mechanism
of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and
Bacon Inc., Boston 1974
- [93] F. BOTTOMLEY, *Am. Chem. Soc.* 11, 158 (1978)
- [94] T. C. FLOOD, D. L. MILES,
J. Organomet. Chem. 127,33 (1977)
- [95] T. G. WITTIG, A. WOJCICKI,
J. Amer. Chem. Soc. 96, 262 (1974)
- [96] H. BRUNNER, G. WALLNER, *Chem. Ber.* 109, 1053 (1976)
- [97] R. J. MAWBY, L. M. VENANZI,
J. Chem. Soc. (1962), 4447
- [98] M. STEBLER, A. GUTIÉRREZ, A. LUDI, H.-B. BÜRGI,
Inorg. Chem. 26, 1449 (1987)
- [99] R. S. BANERGEE, S. BASU,
J. Inorg. Chem. 27, 1861 (1965)
- [100] M. FRENI, P. ROMITI, V. VALENTI, P. FANTUCCI,
J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1195 (1972)
- [101] A. B. P. LEVER, "Inorganic Electronic Spectroscopy",
2nd Ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1984

- [102] J. LEWIS, R. S. NYHOLM, G. A. RODLEY,
J. Chem. Soc. (1965), 1483
- [103] R. H. HENDERSON, *J. C. S. Dalton Trans. (1982)*, 917
- [104] F. W. B. EINSTEIN, D. SUTTON, K. G. TYERS,
Inorg. Chem. 26, 111 (1987)
- [105] C. F. BARRIENTOS-PENNA, C. F. CAMPANA, F. W. B. EINSTEIN, T. JONES, D. SUTTON, A. S. TRACEY,
Inorg. Chem. 23, 363 (1984)
- [106] J. R. DILWORTH, R. A. HENDERSON,
J. C. S. Dalton Trans. (1987), 529
- [107] C. F. BARRIENTOS-PENNA, F. W. B. EINSTEIN, T. JONES, D. SUTTON,
Inorg. Chem. 21, 2578 (1982)
- [108] J. R. DILWORTH, S. A. HARRISON, D. R. M. WALTON, E. SCHWEDA,
Inorg. Chem. 24, 2594 (1985)
- [109] T. NICHOLSON, J. ZUBIETA,
Inorg. Chem. 26, 2094 (1987)
- [110] R. MATTES, H. SCHOLAND, U. MIKLOWEIT, V. SCHRENK,
Chem. Ber. 120, 783 (1987)
- [111] T. NICHOLSON, J. ZUBIETA,
J. C. S. Chem. Comm. (1985), 367
- [112] M. F. LAPPERT, H. PYSZORA,
Adv. Inorg. Chem. & Radiochem. 9, 133 (1966)
- [113] J. S. THAYER, R. WEST,
Adv. Organomet. Chem. 5, 169 (1967)
- [114] A. M. GOLUB, Autorenkollektiv, "Chemie der Pseudohalogenide", A. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1979
- [115] R. A. BAILEY, S. L. KOZAK, T. W. MICHELSON, W. N. MILLS,
Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971)
- [116] A. H. NORBURY,
Adv. Inorg. Chem. & Radiochem. 17, 230 (1969)
- [117] J. L. BURMEISTER, E. A. DEARDORFF, A. JENSEN, V. H. CHRISTIANSEN,
Inorg. Chem. 9, 58 (1970)

- [118] R. A. BAILEY, S. L. KOZAK,
Inorg. & Nucl. Chem. 31, 689 (1969)
- [119] C. F. BARRIENTOS-PENNA, A. H. KLAHN-OLIVA,
D. SUTTON,
Organomet. 4, 367 (1985)
- [120] R. J. ANGELICI, G. C. FABER,
Inorg. Chem. 10, 514 (1971)
- [121] R. B. SAILLANT, *J. Organomet. Chem.* 39, C 71 (1972)
- [122] J. T. MOELWYN-HUGHES, A. W. B. GARNER,
A. S. HOWARD,
J. Chem. Soc (A) (1971), 2361
- [123] W. BECK, H. WERNER, H. ENGELMANN, H. S. SMEDAL,
Chem. Ber. 101, 2143 (1968)
- [124] R. J. ANGELICI, L. BUSETTO,
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3197 (1969)
- [125] W. BECK, H. S. SMEDAL,
Angew. Chem. 78, 257 (1966)
- [126] W. BECK, B. LINDENBERG,
Angew. Chem. 82, 701 (1970)
- [127] L. BUSETTO, R. J. ANGELICI,
Inorg. Chim. Acta 2, 391 (1968)
- [128] R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1918 (1963)
- [129] R. J. ANGELICI, D. L. DENTON,
Inorg. Chim. Acta 2, 3 (1968)
- [130] K. G. CAULTON, R. F. FENSKE,
Inorg. Chem. 4, 314 (1965)
- [131] Z. DORI, R. F. ZIOLO, *Chem. Rev.* 73, 247 (1973)
- [132] H. WERNER, W. BECK, H. ENGELMANN,
Inorg. Chim. Acta 3, 331 (1969)
- [133] W. LWOWSKI, *Angew. Chem.* 79, 922 (1967)
- [134] E. W. EYSTER, R. H. GILLETTE,
J. Chem. Physik 8, 369 (1940)
- [135] A. M. SARGESON, H. TAUBE,
Inorg. Chem. 5, 1094 (1966)
- [136] J. L. BURMEISTER, N. J. DeSTEFANO,
Inorg. Chem. 9, 973 (1970)

- [137] R. J. BALAHURA, R. B. JORDAN,
Inorg. Chem. 10, 198 (1971)
- [138] P. C. FORD, *Inorg. Chem.* 10, 2153 (1971)
- [139] N. J. CURTIS, N. E. DIXON, A. M. SARGESON,
J. Amer. Chem. Soc. 105, 5347 (1983)
- [140] A. V. ABLOV, A. A. POPOVA, N. M. SAMUS,
Zh. Neorgan. Khim. 14, 994 (1969)
Chem. Abstr. 7, 18421, 1969
- [141] A. J. DEEMING, I. GHATAK, D. W. OWEN, R. PETERS,
J. C. S. Chem. Comm. (1982), 392
- [142] K. BURGESS, B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS,
J. C. S. Dalton Trans. (1983), 1179
- [143] W. BECK, K. v. WERNER, *Chem. Ber.* 106, 868 (1973)
- [144] D. J. HODGSON, N. C. PAYNE, J. A. MCGINNETY,
R. G. PEARSON, J. A. IBERS
J. Amer. Chem. Soc. 90, 4486 (1968)
- [145] E. H. ABBOTT, F. SCHOENEWOLF jr., T. BACKSTROM,
J. Coord. Chem. 3, 258 (1973)
- [146] G. A. LAWRANCE, *Chem. Rev.* 86, 17 (1986)
- [147] R. B. KING, R. H. REIMANN, D. J. DARENSBOURG,
J. Organomet. Chem. 93, C23 (1975)
- [148] M. HERBERHOLD, D. REINER, K. ACKERMANN,
Z. Naturforsch. 39b, 1199 (1984)
- [149] F. B. MCCORMICK, W. B. GLEASON, X. ZHAO,
P. C. HEAH, J. A. GLADYSZ,
Organomet. 5, 1778 (1986)
- [150] W. E. BUHRO, S. GEORGIU, J. M. FERNANDEZ,
A. T. PATTON, C. E. STROUSE, J. A. GLADYSZ,
Organomet. 5, 956 (1986)
- [151] W. A. KIEL, G. Y. LIN, J. A. GLADYSZ,
J. Amer. Chem. Soc. 102, 3299 (1980)
- [152] W. A. KIEL, G. Y. LIN, A. G. CONSTABLE,
F. B. MCCORMICK, C. E. STROUSE, O. EISENSTEIN,
J. A. GLADYSZ,
J. Amer. Chem. Soc. 104, 4865 (1982)

- [153] F. W. B. EINSTEIN, A. H. KLAHN-OLIVA, D. SUTTON,
K. G. TYERS
Organomet. 5, 53 (1986)
- [154] W. E. BUHRO, M. C. ETTER, S. GEORGIU,
J. A. GLADYSZ, F. B. McCORMICK,
Organomet. 6, 1150 (1987)
- [155] G. ROUSCHIAS, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc. (1966), 465
- [156] G. BRAUER (Hrsg.), "Handbuch der präparativen Anor-
ganischen Chemie", Band III, Enke Verlag, Stuttgart
1981
- [157] C. L. RULFS, R. J. MEYER,
J. Amer. Chem. Soc. 77, 4505 (1955)
- [158] G. W. WATT, R. J. THOMPSON,
Inorg. Synth. 7, 189 (1963)
- [159] M. PAVLOVA, N. JORDANOV, N. POPOVA,
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 3845 (1974)
- [160] J. BURGESS, R. D. PEACOCK, A. M. PETRIC,
J. C. S. Dalton Trans. (1973), 905
- [161] M. N. HUGHES, W. R. McWHINNIE,
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1659 (1966)
- [162] K. KRISHNAN, R. A. PLANE,
Inorg. Chem. 5, 852 (1966)
- [163] J. V. CASPAR, B. P. SULLIVAN, T. J. MEYER,
Inorg. Chem. 23, 2104 (1984)
- [164] D. G. TISLEY, R. A. WALTON,
J. Chem. Soc. (A) (1971), 3409
- [165] J. E. FERGUSSON, *Coord. Chem. Rev.* 1, 459 (1966)
- [166] N. P. JOHNSON, C. J. L. LOCK, G. WILKINSON,
J. Chem. Soc. (1964), 1054
- [167] T. LIS, B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA,
*Acta Cryst. B*33, 1248 (1977)
- [168] V. YATIRAJAM, H. SINGH,
J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 2006 (1975)
- [169] F. A. COTTON, S. J. LIPPARD, *Inorg. Chem.* 5, 9 (1966)

- [170] J. E. FERGUSSON, J. L. LOVE,
Aust. J. Chem. 24, 2689 (1971)
- [171] D. W. PIPES, T. J. MEYER,
Inorg. Chem. 25, 3256 (1986)
- [172] G. C. CIANI, A. SIRONI, T. BERINGHELLI,
G. D'ALFONSO, M. FRENI,
Inorg. Chim. Acta 113, 61 (1986)
- [173] J. R. SANDERS, *J. Chem. Soc. (A)* (1971), 2991
- [174] R. GRAZIANI, U. CASELLATO, R. ROSSI, A. MARCHI,
J. Cryst. and Spectr. Res. 15, 573 (1985)
- [175] P. J. BLOWER, J. R. DILWORTH, J. P. HUTCHINSON,
T. NICHOLSON, J. ZUBIETA,
J. C. S. Dalton Trans. (1986), 1339
- [176] U. MAZZI, F. REFOSCO, F. TISATO, G. BANDOLI,
M. NICOLINI,
J. C. S. Dalton Trans. (1986), 1623
- [177] U. MAZZI, F. REFOSCO, G. BANDOLI, M. NICOLINI,
Trans. Met. Chem. 10, 127 (1985)
- [178] V. BERTOLASI, V. FERRETTI, G. GILLI, A. DUATTI,
A. MARCHI, L. MAGON,
J. C. S. Dalton Trans. (1987), 613
- [179] F. A. COTTON, S. J. LIPPARD,
Inorg. Chem. 5, 416 (1966)
- [180] R. DAVIS, J. E. FERGUSSON,
Inorg. Chim. Acta 4, 16 (1970)
- [181] B. JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, J. HANUZA, M. BALUKA,
Spectrochim. Acta 27A, 1753 (1971)
- [182] W. A. HERRMANN, U. KÜSTHARDT, M. FLÖEL, J. KULPE,
E. HERDTWECK, E. VOSS,
J. Organomet. Chem. 314, 151 (1986)
- [183] M. MAYER, T. H. TULIP,
J. Amer. Chem. Soc. 106, 3878 (1984)
- [184] F. TISATO, F. REFOSCO, U. MAZZI, G. BANDOLI,
M. NICOLINI,
J. C. S. Dalton Trans. (1987), 1693
- [185] W. P. GRIFFITH, *J. Chem. Soc. (A)* (1969), 211

- [186] W. A. HERRMANN, E. HERDTWECK, M. FLÖEL, J. KULPE,
U. KÜSTHARDT, J. OKUDA, *Polyhedron* 6, 1165 (1987)
- [187] W. A. HERRMANN, R. SERRANO, U. KÜSTHARDT,
M. L. ZIEGLER, E. GUGGOLZ, T. ZAHN
Angew. Chem. 96, 498 (1984)
- [188] W. A. HERRMANN, R. SERRANO, M. L. ZIEGLER,
H. PFISTERER, B. NUBER,
Angew. Chem. 97, 50 (1985)
- [189] H. BOCK, R. SERRANO, W. A. HERRMANN,
Angew. Chem. 96, 364 (1984)
- [190] U. KÜSTHARDT, A. SCHÄFER, R. SERRANO,
W. A. HERRMANN,
J. Organomet. Chem. 272, 55 (1984)
- [191] K. A. JUNG, H.-J. KNEUPER, A. SCHÄFER,
W. A. HERRMANN,
Angew. Chem. 99, 464 (1987)
- [192] H. J. R. DeBOER, B. J. J. Van De HEISTEEG, M. FLÖEL,
W. A. HERRMANN, O. S. ACKERMANN, F. BICKELHAUPT,
Angew. Chem. 99, 88 (1987)
- [193] U. KÜSTHARDT, W. A. HERRMANN, M. L. ZIEGLER,
T. ZAHN, B. NUBER,
J. Organomet. Chem. 311, 163 (1986)
- [194] W. A. HERRMANN, U. KÜSTHARDT, M. L. ZIEGLER,
T. ZAHN, *Angew. Chem.* 97, 857 (1985)
- [195] W. A. HERRMANN, R. SERRANO, U. KÜSTHARDT,
E. GUGGOLZ, B. NUBER, M. L. ZIEGLER,
J. Organomet. Chem. 287, 329 (1985)
- [196] W. A. HERRMANN, E. VOSS, M. FLÖEL,
J. Organomet. Chem. 297, C5 (1985)
- [197] J. W. JOHNSON, J. F. BRODY, G. B. ANSELL,
S. ZENTZ, *Acta Cryst. C*40, 2024 (1984)
- [198] J. HEIDRICH, D. LODERER, W. BECK,
J. Organomet. Chem. 312, 329 (1986)
- [199] H. BEYER, D. GLEMSER, B. KREBS,
Angew. Chem. 80, 286 (1968)
- [200] P. S. ROY, K. WIEGHARDT, *Inorg. Chem.* 26, 1885 (1987)

- [201] F. A. COTTON, R. C. ELDER,
Inorg. Chem. 3, 397 (1964)
- [202] M. KÖPPEN, Diplomarbeit, Bochum 1982
- [203] K. POHL, Dissertation, Bochum 1986
- [204] W. KAIM, R. GROSS, *Angew. Chem.* 97, 870 (1985)
- [205] "Handbook of Chemistry and Physics", 60th Ed., CRC
Press, Boca Raton (Fla.), 1979/80
- [206] S. OKRASINSKI, G. MITRA,
J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1908 (1974)
- [207] V. W. MALOCHE, R. L. MARTIN, W. H. WEBB,
Anal. Chem. 29, 527 (1957)
- [208] E. N. POLLOCK, L. P. ZOPATI,
Anal. Chim. Acta 32, 418 (1965)
- [209] M. STEBLER, Dissertation, Bern 1985
- [210] A. WEISS, H. WITTE, "Magnetochemie", Verlag Chemie,
Weinheim, 1973
- [211] A. EARNSHAW, "Introduction to Magnetochemistry",
Acad. Press, New York, 1968
- [212] D. VENTUR, Dissertation, Bochum 1984
- [213] Rechnerprogramm für Tandon PCA Computer von
R. HARTUNG, Ruhr-Universität Bochum, 1987
- [214] W. HERRMANN, Dissertation, Bochum 1984
- [215] G. GRITZNER, J. KUTA,
Pure Appl. Chem. 54, 1527 (1982)
- [216] R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964)
- [217] M. HAHN, Dissertation, Bochum 1983
- [218] A. NEVES, Dissertation, Bochum 1983
- [219] E. A. M. HUGHES, "The Chemical Statics and Kinetics
of Solutions", Acad. Press, New York, 1971

9 Verzeichnis der Verbindungen

Nr.	Verbindung	Seite (TT)	Seite (ET)
	(TT = theoretischer Teil, ET = experimenteller Teil)		
<u>1</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	208
<u>2</u>	$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	208
<u>3</u>	$[(\text{ttcn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	209
<u>4</u>	$[(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	210
<u>5</u>	$[(\text{daocn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	210
<u>6</u>	$[(\text{tacud})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	211
<u>7</u>	$[(\text{tacdd})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Br}$	3	211
<u>8</u>	$[(\text{Metacn})\text{Re}(\text{CO})_3]\text{Cl}$	3	212
<u>9</u>	$[(\text{dtce})\text{Re}_2(\text{CO})_6]\text{Br}_2$	3	212
<u>10</u>	$[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{CO})_6]\text{Br}_2$	3	213
<u>11</u>	$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	3	213
<u>12</u>	$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{Cl}_2]$	14	214
<u>13</u>	$[(\text{tacn})_2\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{Br}_2]$	14	214
<u>14</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2](\text{BF}_4)_2$	21	215
<u>15</u>	$[(\text{dtcp})\text{Re}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_4](\text{BF}_4)_4$	23	216
<u>16</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)](\text{BF}_4)_2$	24	216
<u>17</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{CO})(\text{NO})(\text{N}(\text{CH}_3)_3)](\text{BF}_4)_2$	28	217
<u>18</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{BF}_4$	30	218
<u>19</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CD}_3)]\text{BF}_4$	34	219
<u>20</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_3)]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = [1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}], \text{BPh}_4$)	39	220
<u>21</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{OCOCF}_3)]\text{PF}_6$	48	221
<u>22</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{F}]\text{F}$	49	222
<u>23</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$	49	223
<u>24</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}^*(\text{NO})(\text{CO})\text{Cl}][1\text{-S-C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrO}_4\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	52	224
<u>25</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}$	49	225
<u>26</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{I}]\text{I}$	49	226
<u>27</u>	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CH}_2\text{I})]\text{BF}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	69	227

28	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})_2(\mu\text{-CH}_2\text{OCH}_2)]\text{I}_2$	74	228
29	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{Br}]\text{Br}_2$	85	229
30	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{Br}]$	87	230
31	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]\text{Br}$	88	230
32	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})\text{Br}_2]$	90	231
33	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCH}_3\text{NHCH}_3)]\text{BF}_4$	94	232
34	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NCO})]\text{BF}_4$	97	233
35	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{NCO})_2]$	103	235
36	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	118	236
37	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}_3)]\text{Br}_3$	130	237
38	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)](\text{OSO}_2\text{CF}_3)$	135	238
39	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{OCOH})]\text{BF}_4$	134	238
40	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NHCO}(\text{OCH}_3))]\text{I}$	138	240
41	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NHCO}(\text{OC}_2\text{H}_5))]\text{I} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$..	139	240
42	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OCH}_3))](\text{BF}_4)_2$..	142	241
43	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{NH}(\text{NO})\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5))](\text{BF}_4)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	143	242
44	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{N}(\text{NO})\text{CO})](\text{BF}_4)_2$	145	243
45	$[(\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ReO}_4$)	153	244
46	$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReCl}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ReO}_4$)	153	244
47	$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	158	246
	$[(\text{tacn})\text{ReOCl}_2]\text{Cl}$	158	247
48	$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	158	246
	$[(\text{tacn})\text{ReOBr}_2]\text{Br}$	158	247
49	$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	158	246
	$[(\text{tacn})\text{ReOI}_2]\text{I}$	158	247
50	$[(\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BF}_4, \text{ReO}_4$)	166	248
51	$[(\text{tacn})\text{-ReO}_3]$	172	250
52	$[(\text{Me}_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{ClO}_4$)	182	250
53	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{tacn})\text{ReO}_3]\text{Br}$	186	251
54	$[(\text{tacn})\text{ReO}_2\text{Br}]$	192	252
55	$[(\text{tacn})\text{Re}_2\text{O}_4\text{Br}_2]$	192	252
56	$[(\text{tacn})\text{Re}_4\text{O}_{12}]$	192	253
57	$[(\text{tacn})\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})(\text{CHO})]\text{BF}_4$	38	254

10 Abkürzungen

10.1 Allgemeine Abkürzungen

A	Angström
B. M.	Bohr'sche Magnetonen
c.f.(ox/red)	Peakstromfunktion der Oxidation/Reduktion
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMF	Dimethylformamid
δ (NMR)	chemische Verschiebung
δ (IR)	Deformationsschwingung
E^f	formales Redoxpotential
ΔE_p	Peakpotentialdifferenz
$ E_p - E_{p/2} $	Peakhalbwertsbreite
fac	facial
Fc ⁺ /Fc	Referenzsystem Ferrocinium/Ferrocen
GC-Elektrode	Glassy-Carbon-Elektrode
I_{pr}/I_{ph}	Peakstromverhältnis
k_{obs}	beobachtete Geschwindigkeitskonstante
k_2	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1.Ordnung
k_3	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 3.Ordnung
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2.Ordnung
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
ν (IR)	Streckschwingung
NHE	Normalwasserstoffelektrode
TBA	Tetra-n-butylammonium
THF	Tetrahydrofuran
V	Volt
vs	gegen

10.2 Ligandenabkürzungen

bipy	2,2'-Bipyridyl
$(C_3H_5)_3tacn$	N,N',N'' -Triallyl-1,4,7-triazacyclononan
$\{(C_6H_5CH_2) tacn\}$	N,N',N'' -Tribenzyl-1,4,7-triazacyclononan
Cp	Cyclopentadienyl
daocn	4,7-Diaza-1-oxacyclononan
dien	Diethylentriamin
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dtce	1,2-Di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)ethan
dtcp	1,3-Di-(1,4,7-triazacyclononan-1-yl)propan
E-paphy	E-Pyridin-2-carbaldehyd
$HB(C_3HMe_2N_2)_3^-$	Hydro-tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolylborat)
Metacn	2-Methyl-1,4,7-triazacyclononan
Me_3tacn	N,N',N'' -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
Me_5Cp	Pentamethylcyclopentadienyl
PEt_3	Triethylphosphan
phen	1,10-Phenanthrolin
PPh_3	Triphenylphosphan
py	Pyridin
QAS	Tris(2-diphenylarsinophenyl)arsin
tacdd	1,5,9-Triazacyclododecan
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
tacud	1,5,8-Triazacycloundecan
TAS	Bis(3-dimethylarsinopropyl)methylarsin
triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)
tten	1,4,7-Trithiacyclononan

Lebenslauf

Name	Christa Pomp, geb. Panhorst
Geburtsdatum	25. 12. 1952
Geburtsort	Wanne-Eickel (Herne II)
Familienstand	verheiratet seit dem 5. 4. 1975 mit Hermann-Josef Pomp (Sozialpädagoge)

Ausbildung

1959 - 1963	Besuch der Johannes-Volksschule in Wanne-Eickel
1963 - 1968	Besuch der städtischen Realschule in Wanne-Eickel
1968 - 1970	Ausbildung zur Apothekenhelferin
1970 - 1973	Ausbildung zur Pharmazeutisch-Technischen-Assistentin
1974 - 1976	Begabtensonderprüfung zum Studium des Lehramtes
1976 - 1981	Lehramtsstudium an der Ruhr-Universität Bochum (Fächer: Geschichte / Chemie; Gesamtnote: 1,0)
1979 - 1980	Anfertigung der Staatsarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H. Specker am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum; Thema: "Dünnschichtchromatographische Trennungen von Spaltprodukten in bestrahlten Kernbrennstoffen" (Note: 1,0) (1983 als gleichwertig zu einer hiesigen Diplomarbeit anerkannt)
1983 - 1984	Vorbereitung auf die Dissertation: Vertiefungsausbildungen am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I und am Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum; Kenntnisprüfung in Strukturchemie (1983) (Note: 2,0); Kenntnisprüfung in Anorganischer Chemie (1984) (Note: 0,7)
1984 - 1987	Anfertigung der Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. K. Wieghardt am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum

Berufstätigkeit

1970	als Apothekenhelferin
1973 - 1983	als Pharmazeutisch-Technische-Assistentin
1984 - 1985	studentische Hilfskraft
ab 1985	wissenschaftliche Mitarbeiterin

